

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Keemia instituut

Eno Paenurk
HAPPELISUSE SKAALA LAIENDAMINE
1,2-DIKLOROETAANIS
Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Ivo Leito
professor
Karl Kaupmees
M.Sc.

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2014

Sisukord

Kasutatud lühendid	3
Sissejuhatus	4
1 Kirjanduse ülevaade	5
1.1 Happe-aluse tasakaalud lahustes	5
1.2 Solvendi roll happe-aluse tasakaaludes	9
1.3 Erinevad keskkonnad happe-alus tasakaalude uurimiseks	11
1.4 pK_a väärtuste määramine vedelkeskkondades	13
2 Eksperimentaalne osa	16
2.1 Kasutatud töövahendid	16
2.2 Kasutatud kemikaalid	17
2.3 Happe-aluse tasakaalude uurimine	19
3 Tulemused ja arutelu.....	21
3.1 Mõõtmistulemused	21
3.2 pK_{ip} ja pK_a väärtuste võrdlus.....	25
3.3 Töös uuritud hapete happelisuste võrdlus	26
3.4 Skaala laiendamine nõrkade hapete suunas.....	33
3.5 Kogu happelisuse skaala 1,2-dikloroetaanis.....	36
Kokkuvõte	37
Summary.....	38
Kasutatud kirjandus	39
Lisad	42

Kasutatud lühendid

a	–	aktiivsus ehk efektiivne kontsentratsioon
AN	–	aktseptornumber
A^λ	–	neelduvus lainepikkusel λ
B	–	Koppel-Palmi B parameeter
$C7$	–	heptaan
DCE	–	1,2-dikloroetaan
DN^N	–	normaliseeritud doonornumber
$EtP_2(dma)$	–	tetrametüül[tris(dimetüülamino)fosforaanülideen]fosfortriamiid-etüülimiin
GA	–	gaasifaasiline happelisus (kcal/mol)
K	–	reaktsiooni tasakaalukonstant
K_a	–	happe dissotsiatsioonikonstant
K_{auto}	–	autoprotolüüsikonstant
K_d	–	ioonpaari dissotsiatsioonikonstant
K_{ip}	–	happe iononpaardumise konstant
$MeCN$	–	atsetonitriil
$MeLi$	–	metüüllitium
$t\text{-BuP}_1(\text{pyrr})$	–	<i>tert</i> -butüülimino-tris(pürrolidino)fosforaan (vt Joonis 1)
$t\text{-BuP}_4(dma)$	–	<i>tert</i> -butüül-tris[tris(dimetüülamino)fosforaanülideen]fosforimiid triamiid (vt Joonis 1)
$TfOH$	–	trifluorometaansulfoonhape (vt Joonis 1)
$UV\text{-}Vis$	–	ultravioletne ja nähtav valgus
α	–	ionisatsioonimäär
α	–	Kamlet-Tafti α parameeter
ϵ_r	–	suhteline dielektriline läbitavus
ϵ^λ	–	molaarne neeldumiskoeffitsient lainepikkusel λ

Sissejuhatus

Happe-aluse tasakaalud on olulised paljudes keemia valdkondades, muuhulgas materjaliteaduses, energeetikas, katalüüsis, keskkonnakeemias ja molekulaarbioloogias [1]. Ainete happelis-aluselised omadused on sealjuures tihedalt seotud ka paljude orgaanilise sünteesi ja analüütilise keemia protsessidega, näiteks kineetika ja selektiivsuse, lahustuvus- ja jaotustasakaalude ning kromatograafilise retentsiooniga [2].

Mittevesikeskkondades on happe-aluse tasakaalud võrreldes vesikeskkonnaga vähem uuritud ning erinevates allikates avaldatud tulemuste vahel esineb lahknevusi. Kuigi mittevesikeskkondades on ainete happelis-aluseliste omaduste uurimine keerulisem, on see vajalik keemia tehnoloogia arenguks ning solvendiefektide mõistmiseks. Fundamentaalsest aspektist on oluline uurida happe-aluse tasakaale ka vähepolaarsetes keskkondades, et täiendada teadmisi polaarsete keskkondade ja gaasifaasi vahelises alas toimuvast. [3]

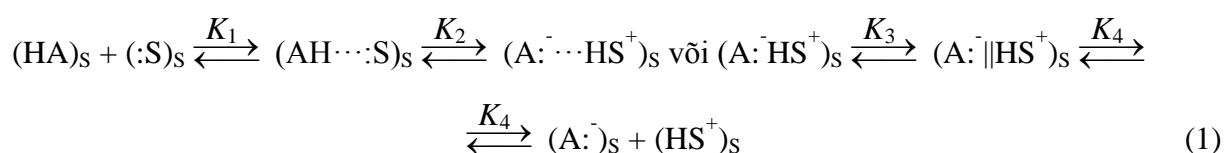
1,2-dikloroetaan (DCE) on madala aluselisuse ning suhteliselt madala polaarsusega solvent. DCE-s on koostatud kõige happelisem superhappelisuse skaala konstantse koostisega keskkonnas. Praeguse seisuga on selle skaala ulatus 15 suurusjärku pikriinhappest tugevamate hapete suunas. [4] Seni pole aga uuritud kui palju on skaalat võimalik laiendada nõrgemate hapete suunas.

Käesoleva töö eesmärgiks on laiendada neutraalsete hapete kooskõlalist happelisuse skaalat DCE keskkonnas pikriinhappest nõrgemate hapete piirkonda, rakendades UV-Vis spektrofotomeetrilist meetodit. Oluliselt laiendatud skaala võiks kujutada endast abivahendit edasiste hapete uurimisel DCE-s ning happelisuste võrdlemisel erinevate keskkondade vahel. DCE-l on tänu väga nõrkadele happelistele ja aluselistele omadustele head eeldused püstitamaks selles keskkonnas üks kõige laiema ulatusega eksperimentaalseid kondenseeritud faasi happelisuse skaalasid.

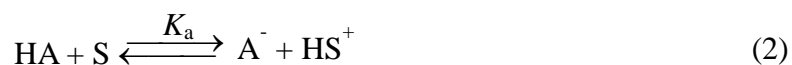
1 Kirjanduse ülevaade

1.1 Happe-aluse tasakaalud lahustes

Üks levinumaid võimalusi kirjeldamaks happe-aluse tasakaale on Brønsted-Lowry teooria [1], milles happed on defineeritud kui prootoni doonorid ning alused kui prootoni aktseptorid. Solvendis võib toimuda prootoni ülekanne happelt alusena käituvale solvendimolekulile. See protsess on lihtsustatult vaadeldav kaheetapilisena: algul toimub ionisatsioon ja seejärel dissotsiatsioon. [5] Detailsemalt võib seda protsessi esitada järgnevate etappide kaupa (vaatleme näidet, kus hape HA dissotsieerub solvendis S) [3]:



Sulgudeväline alaindeks s skeemil (1) väljendab vastavat osakest ümbritsevat solvaatkatet. Ionisatsiooni kirjeldab skeemil (1) tasakaalukonstant K_2 , mille korral toimub tasakaalukonstant K_1 -ga kirjeldatava protsessi käigus tekkinud vesiniksidestatud kompleksi sisene prootoni ülekanne happelt solvendile ning tekib, olenevalt happe HA ja lahusti S omadustest, uus vesiniksidestatud kompleks või kontakt-ioonpaar. Seda tasakaalu mõjutab ka solvendi dielektriline läbitavus ning elektrodoonorsed-aktseptorsed omadused. Tasakaalukonstant K_3 kirjeldab solvent-eraldatud ionpaari teket, kus ionpaaris tekib mõne solvendimolekuli laiune ionide eraldatus. See tasakaal on solvent-eraldatud ionpaaride tekke suunas nihutatud väiksemate ionide korral. Suurte mõõtmete ja delokaliseeritud laenguga ionid kalduvad eelistatult moodustama kontakt-ioonpaare. Samuti soodustab solvent-eraldatud ionpaaride teket solvendi võime ioone spetsiifiliselt solvateerida. Dissotsiatsiooni kirjeldab skeemil (1) tasakaalukonstant K_4 . Dissotsiatsiooni märgatavaks toimumiseks on vajalik keskkonna piisavalt kõrge dielektriline läbitavus ($\epsilon_r > 15$). Summaarset reaktsiooni kirjeldav happe dissotsiatsioonikonstant K_a on happe tugevuse mõõduks, kusjuures $K_a = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$. [3,5] Seega on skeemi (1) võimalik lihtsustada:



Skeemil (2) kujutab A^- happe HA konjugeeritud alust. Analoogselt võib öelda, et HS^+ on aluse S konjugeeritud hape. Reaktsiooni (2) tasakaalukonstant K_a avaldub järgmiselt:

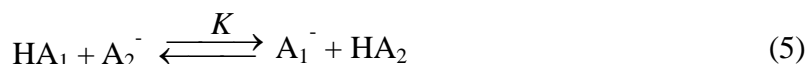
$$K_a = \frac{a(\text{HS}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} \quad (3)$$

Võrrandis (3) on $a(\text{HS}^+)$ keskkonna happelisust määrav solvateeritud prootoni aktiivsus, $a(\text{A}^-)$ vaadeldava happe konjugeeritud aluse aktiivsus ja $a(\text{HA})$ neutraalse happe aktiivsus. Solvendi S aktiivsus on arvestatud K_a väärtuse sisse, sest solvendi suure ülehulga korral võib eeldada selle konstantsust [5].

K_a väärtused varieeruvad nii hapete kui ka lahustite omadustest sõltuvalt suurtes piirides, mistõttu on levinud kasutada happelis-aluselist omaduste võrdlemiseks $\text{p}K_a$ väärtuseid:

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log \frac{a(\text{HS}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} \quad (4)$$

Madalam $\text{p}K_a$ väärtus vastab tugevamalt avaldunud happelistele omadustele. Mittevesikeskkondades on lahuse happelisuse, st solvateeritud prootoni aktiivsuse $a(\text{HS}^+)$, määramine raskendatud [6], mistõttu uuriti käesolevas töös lähedaste $\text{p}K_a$ väärtustega hapete suhtelist happelisust kirjeldavat tasakaalu:



Reaktsiooni (5) tasakaalukonstandi K negatiivne kümnendlogaritm väljendab hapete HA_1 ja HA_2 happelisuste erinevust vastavas keskkonnas, mida väljendatakse $\Delta\text{p}K_a$ -ga:

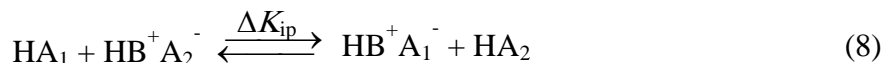
$$-\log K = \Delta\text{p}K_a = \text{p}K_a(\text{HA}_2) - \text{p}K_a(\text{HA}_1) = \log \frac{a(\text{A}_1^-) \cdot a(\text{HA}_2)}{a(\text{HA}_1) \cdot a(\text{A}_2^-)} \quad (6)$$

Avaldises (6) tähistab a sulgudes märgitud osakese aktiivsust. Osakese X aktiivsus on avaldatav kujul $a(\text{X}) = \gamma_{\text{X}} \cdot [\text{X}]$, kus γ_{X} on osakese X aktiivsuskoeffitsient ja $[\text{X}]$ on osakese X tasakaaluline kontsentratsioon. Lahjade lahuste korral võib eeldada, et sama laengutüübiga hapete neutraalse ja anioonse vormi aktiivsuskoeffitsientide suhted on võrdsed ning taanduvad võrrandist (6) välja [7]. Seega võib aktiivsuste asemel kasutada vastavaid tasakaalulisi kontsentratsioone:

$$\Delta\text{p}K_a = \log \frac{[\text{A}_1^-] \cdot [\text{HA}_2]}{[\text{HA}_1] \cdot [\text{A}_2^-]} \quad (7)$$

Avaldistest (6) ja (7) on näha, et suhtelise happelisuse mõõtmisel puudub vajadus määrata keskkonna happelisust.

Madala dielektrilise läbitavusega ($\epsilon_r < 15$) solventide korral, nagu DCE ($\epsilon_r = 10,36$ [5]), on soolad lahuses põhiliselt ioonpaaride kujul ning märgataval määral vabu solvateeritud ioone ei teki. Seega skeemil (1) kirjeldatud reaktsioon sisuliselt peatub, sõltuvalt ionidest, kas tasakaalu K_2 või K_3 juures. Seetõttu realiseerub DCE-s tasakaal ioonpaaride vahel [4]:



Happe aniooniga ioonpaardunud katiooni HB^+ omadused sõltuvad kasutatavast aluselise titrandist B. Sarnaselt avaldisele (6) võib reaktsiooni (8) puhul eeldada mõlema happe ja vastava ioonpaari aktiivsuskoeffitsientide suhete konstantsust ja võrdset väärtust, mistõttu võib ΔpK_{ip} avaldise kirjutada välja vastavate tasakaaluliste kontsentratsioonide kaudu [4]:

$$\Delta pK_{\text{ip}} = \log \frac{[\text{HB}^+ \text{A}_1^-] \cdot [\text{HA}_2]}{[\text{HA}_1] \cdot [\text{HB}^+ \text{A}_2^-]} \quad (9)$$

Seega saab DCE-s eksperimentaalselt mõõta vaid nn ioonpaarset happelisust. Kui ioonpaari aniooni ja katiooni vahel eksisteerivad vaid elektrostaatiliselt (mittespetsiifilised) vastasmõjud, võib eeldada, et ioonpaarsete happelisuste erinevus on lähedane ioonsete happelisuste erinevusele: $\Delta pK_{\text{ip}} \approx \Delta pK_{\text{a}}$. [4] Teades ioonpaardunud ionide mõõtmeid, on võimalik ΔpK_{ip} väärtused arvutada ümber ΔpK_{α} väärtusteks. ΔpK_{α} on ΔpK_{a} teoreetiline lähendus. Selleks ümberarvutuseks tuleb arvutada ioonpaaride dissotsiatsioonikonstantide erinevus ΔpK_{d} . Ioonpaari dissotsiatsioonikonstant K_{d} avaldub vastavalt Fuossi mudelile [8] kujul:

$$K_{\text{d}} = \frac{3000 \cdot e^b}{4 \cdot \pi \cdot N_{\text{A}} \cdot d^3} \quad (10)$$

Skeemil (1) kirjeldavad ioonpaari dissotsiatsiooni tasakaalud K_3 ja K_4 , kusjuures käesolevas töös uuritud ained moodustavad DCE keskkonnas kontakt-ioonpaare, mistõttu vastavate ioonpaaride jaoks $K_{\text{d}} = K_3 \cdot K_4$. Võrrandis (10) on d ionidevaheline kaugus, N_{A} on Avogadro arv ning b avaldub kujul:

$$b = \frac{-q^2}{d \cdot \varepsilon_r \cdot k \cdot T} \quad (11)$$

Võrrandis (11) on q elementaarlaeng, ε_r on keskkonna suhteline dielektriline läbitavus, k on Boltzmanni konstant ning T on keskkonna temperatuur. Nende võrrandite põhjal saab avaldada ΔpK_d [8]:

$$\Delta pK_d = -C \cdot \left(\frac{1}{r_{A_1^-} + r_{HB^+}} - \frac{1}{r_{A_2^-} + r_{HB^+}} \right) + 3 \log \left(\frac{r_{A_2^-} + r_{HB^+}}{r_{A_1^-} + r_{HB^+}} \right) \quad (12)$$

Võrrandis (12) on $r_{A_x^-}$ happe x konjugeeritud aluse raadius (Å) ja r_{HB^+} protoneeritud aluselise titrandi raadius (Å) ning C on kombineeritud konstant, mis DCE korral ja temperatuuril 25 °C on väärtusega 24,5. Leidmaks ΔpK_α , tuleb eksperimentaalsest ΔpK_{ip} väärtusest lahutada arvutatud ΔpK_d väärtus [8]:

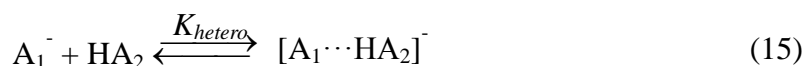
$$\Delta pK_\alpha = \Delta pK_{ip} - \Delta pK_d \quad (13)$$

Tulenevalt võrrandi (12) olemusest, on selline ΔpK_α arvutus täiesti range ainult olukorras, kus eksperimendi käigus esinesid anioonid paardunult ainult ühte tüüpi katiooniga, uuritavate ionide vahel pole spetsiifilisi vastasmõjusid ning uuritavad ionid on sfäärilise geomeetriaga. [8] Kuna käesolevas töös uuritavate ionide vahel spetsiifilisi vastasmõjusid praktiliselt ei ole, kõik ionid on suurte mõõtmete ja delokaliseeritud laenguga ning erinevate katioonide vahelised erinevused on väikesed, siis on ootuspärane, et see arvutus esimeses lähenduses töötab ka käesoleva töö olukorras.

Lisaks ioonpaardumisele võivad nõrgalt ioone solvateerivas keskkonnas, nagu DCE-s, realiseeruda teisedki happe-aluse tasakaalu uurimist segavad tasakaalulised protsessid. Olulisim neist on konjugaatide tekkimine anioonide ja neutraalsete hapete vahel. [4] Happe ioonse ja neutraalse vormi vahelist konjugatsiooni nimetatakse homokonjugatsiooniks [3]:



Võimalikud on ka konjugatsiooniprotsessid erinevate hapete ioonsete ja neutraalsete vormide vahel. Sellisel juhul on tegemist heterokonjugatsiooniga [3]:



Solvendi nõrgad solvateerivad omadused, nagu on omased vähepolaarsele DCE-le, võimendavad mainitud konjugaatide moodustumist, samuti võivad need põhjustada suuremate agregaatide teket [7]. Konkreetsetes solvendis agregeerumise ja konjugeerumise minimiseerimiseks tuleks kasutada võimalikult lahjasid lahuseid [3] ning hoiduda mõõdetavates lahustes osakekestest, mis on head vesiniksideme doonorid või aktseptorid. Seda lähenemist on kasutatud ka käesolevas töös.

1.2 Solvendi roll happe-aluse tasakaaludes

Happe-aluse tasakaalude seisukohast võib pidada kõige olulisemateks solvendi võimet eraldada laenguid (väljendatud suhtelise dielektrilise läbitavusega ϵ_r) ning võimet spetsiifiliselt solvateerida katioone (solvendi üldine aluselisus) ja anioone (solvendi üldine happelisus). [5]

Suhtelise dielektrilise läbitavuse alusel jaotatakse solvendid polaarseteks ($\epsilon_r > 15$) ja mittepolaarseteks ($\epsilon_r < 15$). Mida madalam on dielektriline läbitavus, seda enam on soodustatud ioonpaardumine. Lahuses ei eksisteeri märkimisväärses koguses vabu solvateeritud ioone, kui $\epsilon_r < 15$. Sõltuvalt ionide kontsentratsioonist, on alates ϵ_r väärtusest 30–40 ioonpaarid praktiliselt täielikult dissotsieerunud. Nende kahe dielektrilise läbitavuse väärtuse vahepeal sõltub ioonpaaride ja vabade solvateeritud ionide suhe solvendi solvateerivatest omadustest ja lahustunud ainest. [5]

Solvendi HS happelis-aluselisi omadusi väljendab ühendatult solvendi HS autoprotolüüs [5]:



Tasakaal (16) on kvantitatiivselt kirjeldatav autoprotolüüsikonstandiga [5]:

$$K_{auto} = a(S^-) \cdot a(H_2S^+) \quad (17)$$

Sarnaselt happe dissotsiatsioonikonstantidele, on levinud K_{auto} väljendamine negatiivse kümnendlogaritmi, pK_{auto} , kaudu. Mida kõrgem pK_{auto} (madalam K_{auto}) väärtus, seda nõrgemini on avaldunud happelis-aluselised omadused ning seda rohkem suurusjärke erinevaid happelisusi ja aluselisusi on vastavas solvendis realiseeritavad. Solvendid jaotatakse

sõltuvalt nende pK_{auto} väärtusest amfiprotsoonseteks ($pK_{\text{auto}} < 20$) või aprotoonseteks ($pK_{\text{auto}} > 20$). [5]

Reaktsiooni (16) produktid on lüaatioon (S^-) ja lüooniumioon (H_2S^+), mille vastavalt aluselisus ja happelisus on määravaks solvendi happelis-aluselistele omadustele. Happel, mis on solvendis HS tugevamad kui H_2S^+ , on selles solvendis peaaegu täielikult deprotoneerunud, kuigi nende pK_a väärtused võivad olla väga erinevad (negatiivsed). Analoogselt on kõik S^- ionist tugevamad alused lahustis HS täielikult protoneeritud, kuigi nende konjugeeritud hapete pK_a väärtused võivad olla väga erinevad (kõrgemad kui pK_{auto}). Seega on solvendis HS tugevate hapete happelisused nivelleerunud H_2S^+ tasemele ning tugevate aluste aluselisused S^- tasemele. Nõrkade aluseliste ja happeliste omadustega (madala K_{auto} väärtusega) solventi nimetatakse diferentseerivaks ning sellises solvendis saab määrata pK_a väärtusi laias vahemikus. Tugevate aluseliste ja happeliste omadustega solventi nimetatakse nivelleerivaks solvendiks. Võimalik on ka solvendi happeliste või aluseliste omaduste ülekaal, mille korral sobib solvent kas vastavalt hapete või aluste uurimiseks. [5]

Solvendi Brønsted'i happeliste ja aluseliste omaduste kirjeldamiseks on loodud mitmeid parameetreid. Üheks võimaluseks kirjeldada solvendi happelisust, on solvatokromaatsel võrdlusel põhinev Kamlet-Tafti α parameeter, mis iseloomustab solvendi vesiniksideme donoorsust. [5] Solvendi aluselisuse kirjeldamiseks on sobiv Koppeli ja Palmi poolt loodud B skaala, mille korral solvendi vesiniksideme aktseptoorsust iseloomustatakse infrapunaspektroskoopia abil [9]. Suuremad α ja B parameetri väärtused vastavad tugevamalt avaldunud happelisusele/aluselisusele.

Olulised on ka solvendi Lewise happelis-aluselised omadused, sest need iseloomustavad solvendi võimet ioniseerida ja ioone solvateerida. Lewise happel on elektronpaari aktseptorid ja alused elektronpaari doonorid. Nende omaduste kvantitatiivseks hindamiseks on kasutusel vastavalt aktseptornumbrid (AN) ja doonornumbrid (DN), kus suurem numbri väärtus vastab tugevamini väljendunud Lewise happelisusele/aluselisusele. [5]

Solventides, millel on kõrge DN ja $\epsilon_r \geq 30$, aga madal AN , on tõenäoline vabade solvateeritud ionide teke happe-aluse reaktsioonide tulemusel. Solvendi kõrge DN , aga madal ϵ_r võimaldavad küll ionisatsiooni, kuid mitte dissotsiatsiooni. [3]

Happe-aluse tasakaalude uurimiseks on eelistatud solvent, millel on:

- kõrge dielektriline läbitavus, et oleks võimalik uurida vabade solvateeritud ionide osavõtul kulgevaid protsesse;
- kõrge pK_{auto} , et uurimist võimaldava pK_a väärtuste vahemik oleks võimalikult lai;
- nõrgalt väljendunud aluselisus tugevate hapete ja nõrkade aluste uurimiseks;
- nõrgalt väljendunud happelisus tugevate aluste ja nõrkade hapete uurimiseks.

1.3 Erinevad keskkonnad happe-alus tasakaalude uurimiseks

1.3.1 Gaasifaas

Gaasifaas on kõige madalama polaarsusega ($\epsilon_r = 1$) ja sellest tulenevalt kõige diferentseerivam keskkond. Interaktsioonide puudumise tõttu keskkonna ning uuritava molekuli vahel avaldub gaasifaasis individuaalsele molekulile omane happelis-alusliste omaduste komplekt, mis on määratud vaid molekuli struktuuriga [5]. Seetõttu on gaasifaasilised happelisused ka vedelfaasi happelisustest tundlikumad hapete struktuurilistele muutustele [6]. Gaasifaas ei sea piire mõõdetavate ainete happelisustele/aluselisustele. Eksperimentaalne gaasifaasiline happelisus (GA) ja aluselisus (GB) on leitud paljude molekulide jaoks. Üha enam on levinud ka GA ja GB väärtuste ennustamine kvantarvutuslikult, mis väikese kuni keskmise suurusega molekulide jaoks on juba tehtav eksperimendiga võrreldava täpsusega [10].

1.3.2 Vedelkeskkonnad

Rakenduslikult on olulised ainete happelis-aluselised omadused kondenseeritud faasides, eeskätt erinevates solventides. Ühes kindlas solvendis on võimalik uurida piiratud omadustega happeid ja aluseid, nii nivelleerivate efektide kui ka lahustuvusprobleemide tõttu. Molekuli happelisus või aluselisus vedelkeskkonnas on molekuli ja keskkonna ühine omadus, tulenevalt soluudi ja solvendi vahelistest interaktsioonidest [5]. Levinumad solvendid happelisuse määramiseks on vesi, dimetüülsulfoksiid ja atsetonitril [10]. Lisaks on kasutat leidnud tetrahüdrofuraan, heptaan, 1,2-dikloroetaan ja teisedki.

Eelmainitud vedelkeskkondade omadused:

Vesi on kõrge dielektrilise läbitavuse ($\epsilon_r = 78,36$ [5]) ning AN -i ($AN = 54,8$ [5]) tõttu hästi dissotsieeriv ja ioniseeriv solvent, millest tulenevalt on vees ioonid tugevalt solvateeritud ning konjugatsiooniprotsessid maha surutud. Vesi on tugevalt avaldunud happeliste ja alusliste

omadustega ($pK_{\text{auto}} = 14,0$ [5]; $\alpha = 1,17$ [5]; $B = 123$ [9]) ning seetõttu on tugevate hapete ja aluste happelis-aluselised omadused vees nivelleeritud. Vähepolaarsete molekulide uurimisel võib esineda probleeme lahustumisega. Vee populaarsust happe-aluse tasakaalude uurimisel soodustavad vee erandlik olulisus igapäevaelus, elutähtsus (bioprotsessid toimuvad põhiliselt vesikeskkonnas), kättesaadavus, ohutus ning absoluutse happelisuse määramiseks vajaliku pH suhteliselt kerge määramine.

Dimetüülsulfoksiid (DMSO) on samuti kõrge dielektrilise läbitavusega ($\epsilon_r = 46,45$ [5]), kuid madalama AN -i ja DN -ga ($AN = 19,3$; $DN^N = 0,77$ [5]). DMSO on mõõdukalt dissotsieeriv ja hästi ioniseeriv solvent [5], lahustab nii polaarset kui ka mittepolaarseid aineid. Happelis-aluselised omadused on DMSO-l veega võrreldes vähem avaldunud ($pK_{\text{auto}} = 33,3$ [5]), mistõttu on DMSO diferentseerivam solvent. Nõrgalt avaldunud happelised ($\alpha = 0,00$ [5]) ja tugevamalt avaldunud aluselised ($B = 193$ [9]) omadused soodustavad nõrkade hapete uurimist [11].

Atsetonitriil (MeCN) on piisavalt ioniseeriv ($DN^N = 0,36$; $AN = 18,9$ [5]) ja dissotsieeriv ($\epsilon_r = 35,94$ [5]) solvent, et madalatel kontsentratsioonidel võimaldada vabade solvateeritud ioonide esinemist [10]. MeCN on hea diferentseeriv solvent ($pK_{\text{auto}} \geq 33,3$ [5]), anioone vähe solvateeriv ja võrreldes DMSO-ga nõrgemalt avaldunud aluselise iseloomuga ($\alpha = 0,19$ [5]; $B = 101$ [9]), mistõttu võimaldab uurida ka tugevaid happeid [6].

Tetrahüdrofuraan (THF) on MeCN-i ja DMSO-ga sarnase diferentseeriva võimega ($pK_{\text{auto}} = 34,7$ [5]). THF solvateerib katioone paremini kui MeCN ($DN^N = 0,52$ [5]), aga anioone halvemini ($AN = 8,0$ [5]). Madala dielektrilise läbitavuse ($\epsilon_r = 7,58$ [5]) tõttu on ionipaardumine tõenäoline ka madalate kontsentratsioonide juures ning eksperimentaalselt saab uurida ainult ionpaarseid happelisusi ja aluselisusi. THF on sobiv tugevate aluste ja nõrkade hapete uurimiseks ($\alpha = 0,00$ [5]; $B = 142$ [9]). [3]

Heptaan on väga madala dielektrilise läbitavusega ($\epsilon_r = 1,92$ [5]) ja praktiliselt olematute happelis-aluseliste omadustega (pK_{auto} väärtus puudub). Seetõttu on heptaan hästi diferentseeriv solvent ning ei sea rangeid piire selles uuritavatele hapete ja aluste tugevustele. Polaarsed ja ioonilised ühendid lahustuvad aga sellises mittepolaarses keskkonnas halvasti, mis limiteerib võimalike uuritavate ainete hulka. Heptaani madala polaarsuse tõttu on võimalik ka ainult ionpaarsete happelisuste ja aluselisuste uurimine. [3,7]

1,2-dikloroetaan (DCE) on samuti madala dielektrilise läbitavusega ($\epsilon_r = 10,36$ [5]) ning nõrga katioone solvateeriva võimega ($DN^N = 0,00$ – definitsioonile vastavalt [5]). Anioone solvateerib paremini kui THF ($AN = 16,7$ [5]). Sarnaselt heptaanile DCE praktiliselt ei autoprotolüüsu ega sea rangeid piire uuritavate hapete ja aluste tugevustele. Kuigi lahustumisprobleemide esinemine on heptaaniga võrreldes harvem, pole DCE piisavalt polaarne, et oleks võimalik uurida vabu solvateeritud ioone ning arvestada tuleb ulatusliku ioonpaardumisega. Madala aluselisuse tõttu ($B = 54$ [9]) on DCE leidnud kasutust väga tugevate hapete happelisuste määramisel. [4] Madal happelisus ($\alpha = 0,00$ [10]) võiks võimaldada uurida ka nõrkasid happeid.

1.3.3 Solvendi valik käesoleva töö jaoks

Varasemalt koostatud DCE happelisuse skaala eesmärgiks oli uurida superhappelisi molekule [4]. DCE on selle jaoks sobiv oma madala aluselisuse, aga piisava polaarsuse tõttu. Madala happelisuse tõttu peaks olema võimalik laiendada skaalat ka väga nõrkade hapete suunas ning madala autoprotolüüsikonstandi tõttu võiks DCE-s olla võimalik luua kõige laiahaardelisem happelisuse skaala, mis konstantse koostisega vedelkeskkonnas loodud. See võimaldaks ennustada väga tugevate ja väga nõrkade hapete happelisusi ka teistes keskkondades. Ühtlasi saaks laiendatud skaala abil uurida nõrkasid happeid, mis teistes keskkondades (nt DMSO-s või MeCN-s) ei lahustu. DCE keskkonnas määratud happelisused võiksid iseloomustada happelisusi ka teistes halogeenitud solventides, mida kasutatakse laialdaselt orgaanilises sünteesis. Sellel kaalutlusel valitigi käesolevas töös happelisuste uurimiseks DCE keskkond.

1.4 pK_a väärtuste määramine vedelkeskkondades

Happe-aluse tasakaalude uurimiseks on välja töötatud mitu meetodit. Sobiva meetodi valimisel tuleb arvestada keskkonna ja uuritavate ainete sobivust meetodiga, saadavat informatsiooni ning olemasolevat aparatuuri. Saadavate tulemuste usaldusväärsust tõstab erinevate meetodite paralleelne kasutamine.

Dissotsiatsioonikonstandi K_a määramise meetodid saab jagada absoluutseteks ja suhtelisteks. Absoluutsete meetodite korral määratakse uuritava aine dissotsiatsioonimäär ja lahuse üldine happelisus ning arvutatakse dissotsiatsioonikonstant valemi (3) alusel. Suhtelised meetodid põhinevad kahe samaaegselt lahuses oleva aine dissotsiatsioonimäärade leidmisel ning valemi (6) või (7) rakendamisel. Suhtelised meetodid võimaldavad ühe aine pK_a väärtuse olemasolul (referentsaine) määrata teise aine pK_a (uuritav aine). Suhtelisi meetodeid on võimalik

kombineerida absoluutsetega või mõõta suhtelist happelisust uuritava aine ja teadaoleva pK_a väärtusega aine vahel ning seekaudu saada ka absoluutseid dissotsiatsioonikonstandi väärtuseid [2]. Levinud meetodite lühikirjeldused:

Potentsiomeetriline pK_a määramise meetod põhineb lahuses vesinikiooni aktiivsuse potentsiomeetrilisel mõõtmisel, kasutades vesinikiooni suhtes tundlikku indikaatorelektroodi, aine neutraalse ja ioonse vormi erinevate suhete korral. Meetod on leidnud laialdast rakendust vesilahustes, aga ka orgaanilistes solventides [11,13-14]. Usaldusväärsete tulemuste saamiseks on vajalik hoolikas standardiseerimine ja kalibreerimine [14]. Meetodi eelisteks on lihtsus, madal hind ning võimalus määrata absoluutseid pK_a väärtusi. Mittevesilahustes on mõõtmine raskendatud, kuna enamikus mittevesilahustes pole usaldusväärset vesinikiooni aktiivsuse skaalat ning lisandid (eriti vesi) mõjutavad lahuse madala juhtivuse tõttu kergesti tulemust. [12] Potentsiomeetriat on efektiivselt kombineeritud konduktomeetriaga [13].

Konduktomeetria korral mõõdetakse uuritava happe lahuse juhtivuse sõltuvus happe kontsentratsioonist. Lõpmatu lahjenduse korral saadakse happe piiriline molaarjuhtivus (vastab täielikule dissotsiatsioonile ning ionide maksimaalsele erijuhtivusele). Piirilisest molaarjuhtivusest saadud ionide liikuvuste ja erinevatel kontsentratsioonidel määratud juhtivuste kaudu leitakse neil kontsentratsioonidel dissotsiatsioonimäärad, millest omakorda on võimalik arvutada dissotsiatsioonikonstant K_a lähtudes Ostwaldi lahjendusseadusest. [15] Konduktomeetria võimaldab suhteliselt kiiresti ja usaldusväärselt määrata absoluutseid pK_a väärtusi. Puuduseks on vajalikkus töötada väga puhaste ainetega, kuna konduktomeetria on samuti tundlik ionsetele lisanditele. [16]

Tuumamagnetresonantsspektroskoopia (TMR) rakendamisel uuritakse TMR-aktiivsete tuumade (nt ^{13}C , ^1H , ^{31}P , ^{15}N) keemiliste nihete muutust sõltuvalt dissotsiatsioonimäärast. Suhtelise meetodi korral on lahuses lisaks uuritavale ainele ka referentsaine, mille pK_a on teada. Sel juhul leitakse keemiliste nihete alusel mõlema aine dissotsiatsioonimäärad ning ΔpK_a vastavalt valemile (7). [13] Määrates dissotsiatsioonimäära ja lahuse üldise happelisuse (nt kombineerides meetodit potentsiomeetriaga), on võimalik leida absoluutne dissotsiatsioonikonstant. Meetodi põhiline eelis on võimalus uurida mitut ainet korraga. Puudusteks on meetodi kõrge hind ning suhteliselt kangete lahuste kasutamise vajadus. [16]

Spektrofotomeetria abil on võimalik leida aine dissotsiatsioonimäär lahuses, kui on teada aine deprotoneeritud ja protoneeritud vormide optilised neelduvused mingil lainepikkusel, kus

vastavate vormide optilised neelduvused on erinevad. Mittevesikeskkonnas on levinud suhteline lähenemine, kus UV-Vis spektrite alusel määratakse lahuses samaaegselt uuritava aine ja referentsaine dissotsiatsioonimäärad, millest on võimalik valemi (7) kaudu arvutada ΔpK_a . Meetodi eeliseks on võimalus töötada madalate kontsentratsioonidega, ühtlasi saab spektrite alusel märgata võimalike probleeme (konjugaatide ja suuremate agregaatide moodustumised, mittepöörduvus). Meetodi puuduseks on töömahukus ning suhtelisel meetodil ebausaldusväärsem tulemus juhul, kui üks kahest ainest ei neela UV-Vis spektrialas. [3-4,6-7] Teades ka lahuse üldist happelisust, saab arvutada aine absoluutse pK_a vastavalt valemile (3).

Lisaks on dissotsiatsioonikonstantide määramisel rakendust leidnud ka kõrgefektiivne vedelikkromatograafia, kapillaarelektroforees, kalorimeetria, polarimeetria, fluorimeetria ning jaotumisel, lahustumisel või kineetikal põhinevad meetodid [16].

Eelnevalt kirjeldati lihtsuse mõttes meetodite rakendamist selliste solventide seisukohast, mis võimaldavad happe dissotsiatsiooni. Vähempolaarsetes solventides saab analoogselt määrata ionisatsioonikonstanti K_{ip} , uurides ainete ionisatsioonimäärasid erinevatel lahuse happelisustel.

1.4.1 Meetodi valik käesoleva töö jaoks

Töös uuriti happeid DCE keskkonnas, milles madala polaarsuse tõttu ei ole võimalik usaldusväärselt elektrilisi mõõtmisi teostada. Kõrgematel kontsentratsioonidel on võimalik mõõtmist segavate konjugaatide ja agregaatide moodustumine. Arvestades lisaks ka meetodi hinda ning kasutusmugavust, osutub eelismetodiks UV-Vis spektrofotomeetria. See võimaldab töötada madalate kontsentratsioonidega ning jälgida spektrist erinevate konjugaatide ja agregaatide teket. Kuigi DCE keskkonnas ei saa selle meetodiga määrata absoluutseid happelisusi, on võimalik usaldusväärselt määrata suhtelisi happelisusi.

2 Eksperimentaalne osa

2.1 Kasutatud töövahendid

2.1.1 Kuivkapp

Eksperimentaalne osa teostati MBraun UNIlab- tüüpi kuivkapis, mille küljed olid valmistatud 3 mm paksusest roostevabast terasest. Mineraalklaasist valmistatud akent läbis kolm butüülkautšukist kinnast, mille abil oli kuivkapis võimalik tööd teha. Oluline oli vältida kinnaste vigastamist teravate esemetega. Kuivkapis oli inertse atmosfäärina kasutusel argoon puhtusega vähemalt 99,993%. Gaas tsirkuleeris pidevalt läbi puhastite, kus tolmu ja lenduvad orgaanilised ained eemaldati aktiivsõega filtrite abil, veeaur seoti molekulaarsõelte ning hapnik aktiveeritud vase abil. Gaasi puhtust analüüsisid pidevalt hapniku sensor Oxygen Probe MB-OX-SE-1 ja niiskuse sensor Moisture Probe MB-MO-SE-1, mis kuvasid näidud kuivkapi juhtpaneelile. Mõõtmiste ajal oli nii hapniku kui ka niiskuse sisaldus enamasti $<0,1$ ppm.

Kuivkapisese rõhu vahemikku sai seadistada kuivkapi juhtpaneeli kaudu. Väljaspool tööaega hoiti kuivkapis välisrõhuga võrreldes kerget ülerõhku, seadistades siserõhu alampiiriks $\geq 3,2$ mbar. Töö ajal seati siserõhu alampiir umbes -1 mbar lähedale. Siserõhu ülempiir oli mõlemal juhul umbes 8 mbar. Kuivkapi siserõhku sai määratud piirides manuaalselt muuta vastavate pedaalide abil.

Vajalike vahendite transportimiseks olid kuivkapiga ühendatud kaks vakumeeritavat lüüsi. Suuremat, 70-liitrist, lüüsi käesoleva töö käigus ei kasutatud. Väiksem, 3-liitrine, lüüs oli piisava suurusega, et transportida töös kasutatud vahendeid ja kemikaale.

2.1.2 UV-Vis spektromeeter

Mõõtmised teostati ühekiirelise Ocean Optics HR2000+ spektromeetriga. Spektromeetri valgusallikas asus kuivkapist väljaspool ning oli kapis oleva küvetihoidjaga ühendatud fiiberoptika abil. Detektoriks oli Sony ILX-511 multikanaline 2048 elemendiline laengu ülekande detektor, mis paiknes kapis sees ning oli küvetihoidjaga samuti fiiberoptika abil ühendatud. Nimetatud detektor võimaldas spektrit reaajas jälgida. Spektrid registreeriti vahemikus 194 – 645 nm, lahutusega umbes 0,22 nm. Spektromeetri tööd juhtiti arvuti abil programmiga OOIBase32. Registreeritud spektraalandmed eksporditi koheselt tabelarvutus-

programmi MS Excel, mille abil neid hiljem töödeldi.

2.1.3 Teised kasutatud töövahendid

Mõõteküvetina kasutati 1 cm optilise teepikkusega kvartsküveti, millel oli plastikust kork koos avausega, mis suleti tefloniga kaetud silikoonist septumiga. Küvetis oli tefloniga kaetud magnetsegajapulk, mis võimaldas magnetsegaja kohal mugavalt lahuseid segada.

Uuritavate hapete ja titrantide lahused valmistati 4 ml mahuga boorsilikaadist viaalidesse. Lahuste valmistamisel viidi ained viaali spaatli või Pasteuri pipeti abil. Solvendi lisamiseks küveti ja viaalidesse kasutati Hamilton Gastight 2,5 ml süstalt. Uuritavate hapete lahused viidi küveti Hamilton Gastight süstaldega mahuga 50 µl või 100 µl. Titranti lisati automaatdosaatoriga varustatud Hamilton Gastight 100 µl süstaldega läbi septumi. Ainete ja lahuste kaalumiseks kasutati analüütilist kaalu Sartorius CP225D lahutusvõimega 0,00001 g.

Kõiki viaale ja Pasteuri pipette kuumutati enne kuivkappi viimist üleöö kuivatuskapis, et vabaneda neile adsorbeerunud veest. Solvendi veesisaldust määrati kulonomeetrilise Karl-Fischeri titraatoriga Mettler Toledo DL32.

2.2 Kasutatud kemikaalid

2.2.1 1,2-dikloroetaan

Kasutatud spektrofotomeetriline meetod eeldab, et kasutatav solvent on puhas UV-Vis spektrialas neelavatest ning ka happe-aluse tasakaaludes osalevatest ühenditest. UV-Vis spektrit omavad ühendid võivad moonutada uuritavate hapete spektreid ning raskendada kooskõlaliste tulemuste saamist. Happe-aluse tasakaaludes osalevad ühendid võivad segada uuritava happe happelis-aluselistel omadustel kvantitatiivset määramist. Sealhulgas on oluline solvendi madal veesisaldus. Atsetonitriili keskkonnas on näidatud, et veesisaldus omab arvestavat mõju määratavatele pK_a väärtustele [17]. Käesolevas töös kasutatud solvent oli Romili toodang: *1,2-Dichloroethane, Super Purity Solvent* (>99,9%, veesisaldus <0,01%), mida hoiti enne mõõtmisi vähemalt 24 tundi ning ka eksperimentidevahelisel ajal molekulaarsõeltel (Sigma-Aldrich 3Å). Pistelist puhtas solvendis ja solvendijääkides mõõdetud veesisalduse alusel võib väita, et sel viisil saavutati solvendi veesisaldus alla 5 ppm. Mõõtmiste seisukohalt on oluline arvestada ka solvendi enda optilist neelduvust. DCE neelab UV kiirgust alates lainepikkusest 250 nm, omades neeldumismaksimumi umbes 220

nm juures. Seetõttu tuleks ΔpK_{ip} arvutustel vältida lainepikkusi alla 250 nm.

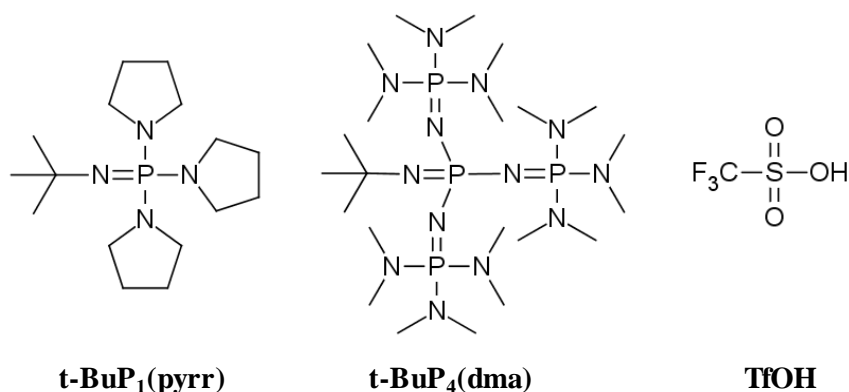
2.2.2 Uuritud happed

Valdavast osast uuritud hapetest on varem koostatud happelisuse skaala MeCN-s ning nende päritolu on teada [6,18]. Happe **H18** on sünteesinud teadur A. Kütt. Hape **H22** on kommertsiaalselt päritolu (Reakhim, analüüsiks puhas). Hape **H23** on samuti kommertsiaalselt päritolu (Sigma-Aldrich, 95%). Hape **H28** on kingitud uurimisgrupile Tullio Ilometsa poolt. Kõigi uuritud hapete struktuurivalemid on toodud Lisas 1.

2.2.3 Kasutatud titrandid

Kasutatud spektrofotomeetrilisel meetodil happe-aluse tasakaalude uurimisel on oluline sobivate titrantide valik. Aluseline ja happeline titrant peavad olema piisavalt tugevad, et deprotoneerida ja protoneerida uuritavaid aineid. Samuti peavad titrandid olema lahuses stabiilsed ega tohi lagundada solventi või uuritavaid aineid. Madala polaarsusega keskkonnas ei tohiks titrandid olla võimelised andma spetsiifilisi interaktsioone. Lisaks ei tohiks titrandid neelata kiirgust eksperimendi seisukohalt oluliste lainepikkuste vahemikes. Oluline on ka vastavate ainete kättesaadavus ja hind.

Eelnevatele nõudmistele vastavalt kasutati kõikide mõõtmiste korral happelise titrandina trifluorometaansulfoonhapet (TfOH) (Aldrich, $\geq 99\%$), mida säilitati külmkambris lihvkorgiga katseklaasis, mis omakorda asus P_2O_5 peal suuremas lihvkorgiga katseklaasis. Aluselise titrandina kasutati käesolevas töös fosfaseene *t*-BuP₁(pyrr) (Aldrich, $\geq 97\%$) ja *t*-BuP₄(dma) (Aldrich). Mõlemad ained neelavad registreeritavas alas UV kiirgust, kuid arvutuste käigus hoiduti vastavate lainepikkuste kasutamist. Mainitud titrantide struktuurivalemid on toodud Joonisel 1.



Joonis 1. Käesolevas töös kasutatud titrantide struktuurid.

2.3 Happe-aluse tasakaalude uurimine

2.3.1 Lahuste valmistamine

Kõik lahused valmistati kuivkapis. Kõik ained kanti viaali töös kasutatud kuivkapis, v.a *t*-BuP₁(pyrr), mis paiknes väiksemas kuivkapis. Vedelad ained kanti viaali Pasteuri pipetiga, tahked ained spaatliga. Uuritud hapet kaaluti üldiselt 0,5–4 mg ning lisati 2,5 ml süstlaga vastavalt vajadusele 0,5–3 ml DCE-d. Aluselise titrandi lahuse tegemisel oli äärmuslikel juhtudel vajalik võtta kuni 20 mg ainet, happelist titranti võeti üldiselt 1–4 mg ning lisati vajalik kogus DCE-d.

2.3.2 Spektrofotomeetriline tiitrimine

Pistelisel tehtud mõõtmiste põhjal võib väita, et kogu töö vältel oli kuivkapi keskkonna temperatuur 22–25 °C, kusjuures mõõtmispäeva alguses oli temperatuur madalam ning töö käigus tõusis. Seejuures küvetis oleva lahuse temperatuur tiitrimise lõpus kõikus 23–26 °C vahel, olles üldiselt 0,5–1 °C kõrgem kui keskkonna temperatuur.

Iga mõõtmispäeva alguses registreeriti lahendi spekter, et veenduda selle spektraalses puhtuses. Happepaari happelisuste erinevuse leidmiseks registreeriti kõigepealt mõlema happe neeldumisspektrid lahuse erinevate happelisuste korral, kusjuures arvutuste seisukohalt olid olulised spektrid, mille korral kogu hape on neutraalses vormis ning spektrid, mille korral kogu hape on anioonses vormis. Nende vormide segu spektrite abil sai hinnata happe puhtust ja jälgida kõrvaliste protsesside kulgemist. Seejärel valmistati küvette lahuse mõlemast happest ning registreeriti samuti lahuse spektreid erinevate happelisuste korral, kusjuures olulised olid spektrid, mille korral mõlemad happed olid anioonses vormis ning spektrid, mille korral mõlemad happed esinesid lahuses nii ioonsel kui ka neutraalsel kujul.

Spektrite registreerimiseks kanti küvette umbes 2 ml DCE-d ning sooritati baasijoonekorrektsioon. Seejärel lisati sõltuvalt happe spektraalsetest omadustest ja lahuse kontsentratsioonist tavaliselt 10–100 µl happe alglahust (happe kontsentratsioon mõõtelahuses oli üldiselt 10⁻⁵ M suurusjärgus), segati magnetsegajal ning registreeriti spekter. Neutraalsete hapete korral veenduti esmalt, et hape on lahuses ainult neutraalsena, lisades happelist titranti. Praktiliselt kõikidel juhtudel oli spekter sisuliselt sama võrreldes tiitrimata lahuse spektriga. Seejärel tiitriti hape aluselise titrandiga anioonsesse vormi, registreerides mõned vahepealsed

spektrid. Esimest korda hapet uurides veenduti ka reaktsiooni pöörduvuses, tiitrides anioonsest vormist happelise titrandiga tagasi neutraalsesse vormi, registreerides spektreid ja võrreldes neid eelnevatega. Soolana esinevate hapete korral veenduti esmalt, et hape on lahuses ainult anioonses vormis, lisades aluselist titranti ning seejärel tiitriti happelise titrandiga. Hapete segu tiitrimisel lisati lähtudes eraldi hapete tiitrimise spektritest mõlema uuritava happe lahust 10–100 µl ning jätkati sarnaselt eraldi happe tiitrimisele. Hapete segu tiitrimisel prooviti registreerida sõltuvalt hapete happelisuste erinevusest ja spektraalsetest omadustest vähemalt 3 (aga üldiselt rohkem) spektrit olukorrast, kus mõlemad happed olid arvestataval määral nii anioonses kui ka neutraalses vormis.

Kõigi ainete lisamise järel kaaluti lisatud koguse mass. Solvendi ja ainete masside kaudu arvutati lahuste kontsentratsioonid. Kuvetti lisatud titrandi lahuse massi kasutati spektrite korrigeerimisel lahjenemise arvestamiseks.

2.3.3 Arvutusmeetod

Spektrite andmetest ΔpK_{ip} väärtuste leidmisel rakendati analoogset arvutusmeetodit, mida on kasutatud ka teistes mittevesikeskkondades suhteliste happelisuste mõõtmisel spektrofotomeetrilisel meetodil [4,6]. Töös kasutatud meetod on kirjeldatud Lisas 2.

Lisades 3–5 on toodud mõned andmetöötluses kasutatud puhaste hapete ja hapete segude spektrid.

Leitud ΔpK_{ip} väärtustele arvutati ka vastavad ΔpK_{α} väärtused lähtudes valemitest (12) ja (13). Selleks vajalikud ioonide raadiused leiti programmi Spartan'08 [19] abil, kus joonistati ioonide struktuurid ning optimeeriti ioonide geomeetria poolempiirilisel PM3 meetodil. Optimeeritud geomeetriast leiti raadius kahel meetodil:

- võeti programmi poolt arvatud iooni ruumala ning leiti raadius kera ruumala valemist lähtuvalt;
- mõõdeti sellise kujutletava risttahuka külgede pikkused, kuhu ruumilise mudelina ioon täpselt sisse mahuks, keskmistati need külgede pikkused ning jagati kahega.

Iooni raadiusena kasutati arvutustes mõlema meetodiga saadud raadiuste keskmist väärtust.

3 Tulemused ja arutelu

3.1 Mõõtmistulemused

Käesolevas töös määrati 54 sõltumatu ΔpK_{ip} mõõtmise abil 28 happe happelisused DCE-s. Skaala loomiseks kasutati neist 50 suhtelise happelisuse üksikmõõtmist, jättes välja happe **H24** suhtes mõõdetud ΔpK_{ip} väärtused. Valdav osa kasutatud hapetest on CH happelisuse tsentriga happed, millele vastavad anioonid on ulatuslikult delokaliseeritud laenguga. Sellistel hapetel on skaala koostamise seisukohalt eelisteks happelisuse madalam tundlikus solvendi veesisalduse suhtes võrreldes OH ja NH hapetega ning intensiivsed (ning anioonil ja neutraalil väga erinevad) UV-Vis spektrid, mis soodustavad täpse mõõtetulemuse saamist spektrofotomeetrilisel mõõtmisel [6].

Saadud happelisuse skaala (Tabel 1) on varem koostatud kooskõlalise skaala [4] pikendus. Kõik skaalal toodud pK_{ip} väärtused on vastavate hapete esimesele ionisatsioonile vastavad. Skaala on kogu ulatuses „topelt kaetud“, st kõigi hapete omavahelised suhtelised happelisused on leitavad vähemalt kahe erineva mõõtmistulemuste seeria kombineerimisel.

Iga happe korral kontrolliti esmakordsel mõõtmisel deprotoneerumise pöördumust. Probleemseteks osutusid fluoreenid **H1** ja **H4**, mis anioonses piirvormis pöördumatult lagunesid. Lagunemine on spektrist nähtav Lisas 6. Selle efekti mõju sai minimiseerida võimalikult kiiresti mõõtmisi läbi viies. Teiste sarnase tugevusega hapete segu tiitrimiseks kulus üldiselt umbes tund aega, fluoreene püüti tiitrida vähem kui poole tunniga.

Happeid **H18** ja **H26** kasutati Et_4N^+ soolade kujul. Arvestades, et mõõdeti ionipaarseid happelisusi [4], võis tiitrimisel esineda Et_4N^+ iooni ja aluselise titrandi protoneeritud vormi vaheline konkurents ning määratud pK_{ip} väärtused võivad olla kahe vastava ionipaari segule omased. Kuna Et_4N^+ on sarnaselt aluseliste titrantide katioonidele inertne ja väga nõrgalt spetsiifilisi vastasmõjusid andev, ei ole ootuspärane, et see tulemust oluliselt mõjutaks.

Hape **H17** ei paistnud olevat spektraalselt puhas, kuid selle suhtes saadi piisavalt kooskõlalised tulemused, et neid skaala koostamisel arvestada. Hape **H17** tiitrimise spekter on toodud Lisas 7.

Skaalat prooviti veel nõrgemate hapete suunas laiendada fluoradeeni ning $(C_6F_5)_2NH$ abil. Mõlema happega õnnestus määrata suhteline happelisus happe **H2** suhtes, millest mõlemad

happed olid umbes 0,6 p*K*_{ip} ühikut nõrgemad. Happe **H1** ja ka mainitud hapete lagunemise tõttu nende Δp*K*_{ip} väärtust usaldusväärselt määrata ei õnnestunud. Seega polnud võimalik fluoradeeni ning (C₆F₅)₂NH teiste hapetega võrreldava usaldusväärsusega skaalasse siduda ning otsustati jätta skaala kõige nõrgemaks happeks **H1**.

Skaala koostamisel määrati hapetele vastavad p*K*_{ip} väärtused pikriinhappe suhtes, mille p*K*_{ip} väärtuseks võeti 0,0 sarnaselt seni koostatud skaalale, sest puuduvad usaldusväärsed absoluutsete happelisuste andmed DCE-s [4]. Hapete p*K*_{ip} väärtused leiti minimiseerides kõigi skaala koostamisel leitud Δp*K*_{ip} väärtuste ja määratavate p*K*_{ip} väärtuste vahede erinevuste ruutude summat (*SS*), lubades varieerida kõiki p*K*_{ip} väärtusi peale pikriinhappe oma:

$$SS = \sum_{i=1}^{n_m} \{ \Delta pK_{ip}^i - [pK_{ip}(HA_2) - pK_{ip}(HA_1)] \}^2 \rightarrow \min \quad (18)$$

Võrrandis (18) tähistab *n_m* kogu mõõtmiste arvu. Kooskõllalisse suhtelise happelisuse skaalasse kuuluvate ainete p*K*_{ip} väärtuste standardmääramatuse hinnanguna on kasutatud skaala üldist suhteliste happelisuste standardhälvet ehk skaala kooskõllalisuse parameetrit *s* [4,6], mis avaldub kujul:

$$s = \sqrt{\frac{SS}{n_m - n_c}} \quad (19)$$

Võrrandis (19) tähistab *n_m* kogu mõõtmiste arvu ja *n_c* leitavate p*K*_{ip} väärtuste arvu. Käesolevas töös *n_m* = 50 ja *n_c* = 26. Skaala kooskõllalisuse parameeter *s* = 0,06 p*K*_{ip} ühikut. Varasemalt koostatud DCE skaala kui ka MeCN skaala korral on saadud *s* = 0,03 ühikut [4,6]. Kuigi kooskõllalisuse parameeter kirjeldab hästi kogu skaala usaldusväärsust, ei ole see otseselt kasutatav individuaalsete p*K*_{ip} väärtuste mõõtemääramatusena, vaid teatava keskmistatud korratavusena üle kogu skaala. Põhjalikuma, kuid tunduvalt aeganõudvama, määramatuse hinnangu meetodi abil on aluste skaala põhjal MeCN keskkonnas näidatud, et kooskõllalisuse parameeter alahindab p*K*_a väärtuste määramatust. [20]

Happe **H24** suhtes mõõdetud happelisusi ei arvestatud skaala koostamisel nende madala kooskõllalisuse tõttu, mis on ilmselt tingitud **H24** ebasobivast UV-Vis spektrist, mis on toodud Lisas 8. Samas oli happe **H24** p*K*_{ip} väärtus siiski määratav ja see määrati eraldi selle suhtes mõõdetud happelisuste kombineerimisel võrrandi (18) alusel, kus lubati varieerida ainult **H24**

pK_{ip} väärtust. Saadud väärtuse standardhälve on kõrgem kui teistel hapetel: $s = 0,2$ pK_{ip} ühikut.

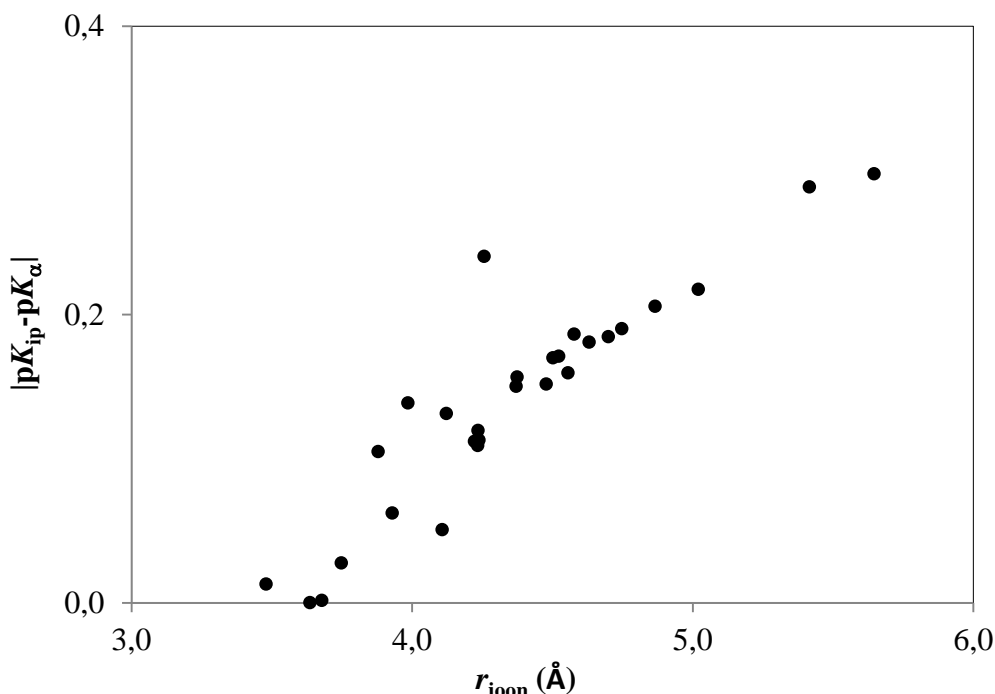
Varasemalt koostatud DCE happelisuse skaala korral eeldati, et $pK_{ip} \approx pK_a$. Seda õigustas THF keskkonnas alustega tehtud uuring, kus spektrofotomeetrilisel meetodil saadud pK_{ip} väärtuseid võrreldi potentsiomeetriliselt ja konduktomeetriliselt saadud pK_a väärtustega, mis osutusid üldiselt mitte üle 0,1 pK_a ühiku erinevaks. [4,13] Uurimaks selle eelduse õigsust, arvutati käesolevas töös uuritud hapetele ka vastavad pK_α väärtused, mis on toodud Tabelis 1. Need väärtused saadi analoogselt pK_{ip} väärtustele, kasutades võrrandis (18) valemite (12) ja (13) kaudu leitud ΔpK_α väärtuseid. Saadud pK_α skaala kooskõlalisuse parameeter $s = 0,07$ pK_α ühikut, happe **H23** pK_α väärtuse standardhälve $s = 0,2$ ühikut.

Tabel 1. Suhtelise happelisuse skaala 1,2-dikloroetaanis.

Hape	pK_{ip}	ΔpK_{ip}	pK_{α}
H1 9-COOMe-fluoreen	13,2		13,3
H2 (4-Me-C ₆ F ₄) ₂ CHCN	12,9	0.24	13,1
H3 (4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	11,9	1.03	12,0
H4 9-CN-fluoreen	11,0	1.03	11,1
H5 (4-H-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	10,8	0.20	11,0
H6 (4-Cl-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	9,9	1.12	10,1
H7 (2-C ₁₀ F ₇)(C ₆ F ₅)CHCN	9,5	0.42	9,7
H8 9-C ₆ F ₅ -oktafluorofluoreen	9,0	0.55	9,2
H9 (2-C ₁₀ F ₇) ₂ CHCN	8,6	0.93	8,8
H10 (4-CF ₃ -C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	7,5	0.37	7,7
H11 (C ₆ F ₅)CH(CN)COOEt	7,5	1.13	7,5
H12 (4-Cl-C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	7,3	0.04	7,4
H13 (2-C ₁₀ F ₇)CH(CN)COOEt	7,1	0.22	7,3
H14 (4-CF ₃ -C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	5,7	1.47	5,8
H15 (4-NC ₅ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	5,7	0.03	5,8
H16 (4-NC ₅ F ₄)CH(CN)COOEt	4,4	1.24	4,5
H17 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ CH(CN) ₂	4,0	0.37	4,0
H18 (CF ₃) ₅ C ₆ CH(CN)COOEt	3,0	1.40	3,2
H19 4-H-C ₆ F ₄ CH(CN) ₂	2,5	1.00	2,4
H20 (4-NC ₅ F ₄) ₂ CHCN	2,4	0.62	2,5
H21 2-C ₁₀ F ₇ CH(CN) ₂	1,4	0.01	1,6
H22 Broomtümoolsinine	1,4	1.02	1,7
H23 Broomkresoolroheline	0,5	0.06	0,7
H24 (C ₆ H ₅ SO ₂) ₂ NH	0,3	1.00	0,4
H25 Pikriinhape	0,0	1.35	0,0
H26 2,3,4,6-(CF ₃) ₄ -C ₆ HCH(CN) ₂	-0,7	0.21	-0,4
H27 4-CF ₃ -C ₆ F ₄ CH(CN) ₂	-0,8	0.78	-0,6
H28 Stifniinhape	-0,9	0.09	-0,9

3.2 pK_{ip} ja pK_{α} väärtuste võrdlus

Arvutuslikult leitud pK_{α} ja eksperimentaalselt saadud pK_{ip} väärtuste võrdlus on esitatud Joonisel 2. Selleks arvutati pK_{ip} ja pK_{α} vahe absoluutväärtused ja korreleeriti saadud väärtused vastavate ionide raadiustega.



Joonis 2. pK_{ip} ja pK_{α} väärtuste erinevuse sõltuvus iooni raadiusest.

Eeldusel, et ionipaare hoiavad koos ainult mittespetsiifilised elektrostaatilised vastasmõjud, peaks pK_{α} ja pK_{ip} väärtuste erinevus sõltuma kindla koostise ja temperatuuriga keskkonnas vaid sfääriliste ionide raadiustest. Joonisel 2 on näha, et suurem iooni raadius tingib ka suurema erinevuse pK_{ip} ja pK_{α} väärtuste vahe. Korrelatsiooni mõningane ebakõlalisus on ilmselt tingitud ionide mittesfäärilisest geomeetriast.

Jooniselt 2 nähtub, et pK_{ip} ja pK_{α} erinevus on kõigil juhtudel alla 0,3 ühiku. Arvestades nende väärtuste standardhälbeid ja eeldades, et $pK_a \approx pK_{\alpha}$, on $pK_{ip} \approx pK_a$ uuritud hapete jaoks esmalähenduses vastuvõetav eeldus.

Edasises arutelus kasutatakse eksperimentaalselt saadud pK_{ip} väärtusi, kuna neid võib pidada võrreldes arvutatud pK_{α} väärtustega usaldusväärsemateks.

3.3 Töös uuritud hapete happelisuste võrdlus

Käesolevas töös uuritud happed on suures osas samad, mida on kasutatud ka happelisuse skaala koostamiseks atsetonitriilis. See võimaldab hästi võrrelda suhtelisi happelisusi DCE ja MeCN keskkonnas. Lisaks kasutati võrdlusandmetena heptaanis, dimetüülsulfoksiidis ja gaasifaasis määratud happelisusi. Happelisused erinevates keskkondades on toodud Tabelis 2.

Tabel 2. Käesolevas töös uuritud hapete happelisused DCE, AN, heptaani keskkonnas ja gaasifaasis.

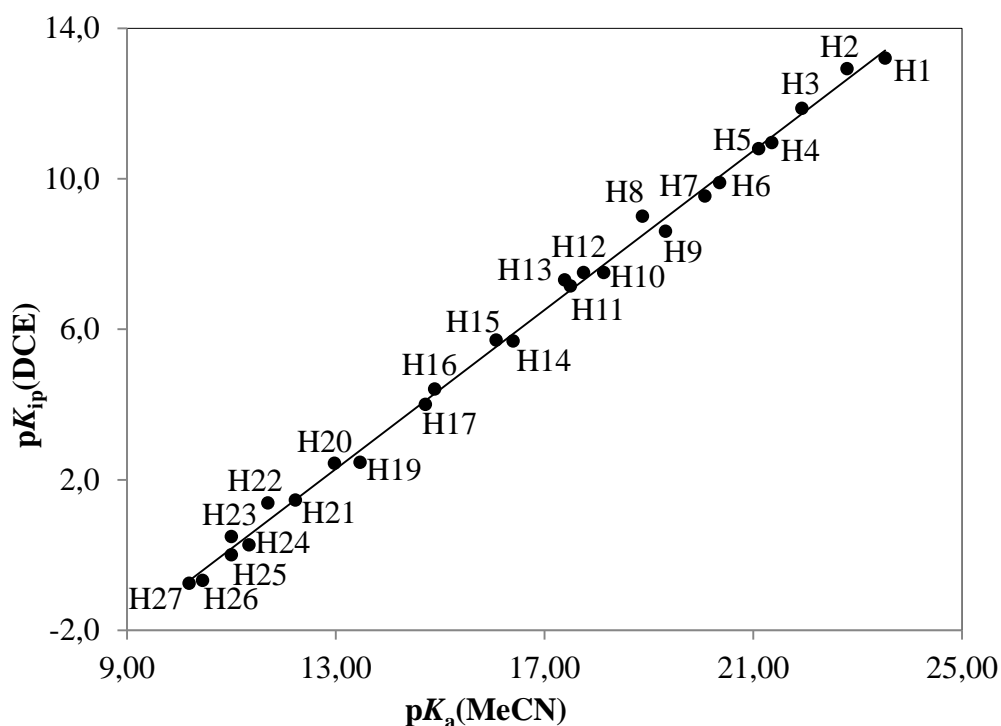
	Hape	p <i>K</i> _{ip} (DCE)	p <i>K</i> _a (MeCN) ^a	p <i>K</i> _{ip} (C7) ^b	p <i>K</i> _a (DMSO) ^c	GA (kcal/mol) ^c
H1	9-COOMe-fluoreen	13,2	23,53		10,35 ^g	
H2	(4-Me-C ₆ F ₄) ₂ CHCN	12,9	22,80	4,61		
H3	(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	11,9	21,94	3,29		316,1
H4	9-CN-fluoreen	11,0	21,36		8,3	321,4
H5	(4-H-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	10,8	21,11			
H6	(4-Cl-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	9,9	20,36	1,09	7,5	311,8
H7	(2-C ₁₀ F ₇)(C ₆ F ₅)CHCN	9,5	20,08			
H8	9-C ₆ F ₅ -oktafluorofluoreen	9,0	18,88	0,00		300,6 ^e
H9	(2-C ₁₀ F ₇) ₂ CHCN	8,6	19,32	-0,68		
H10	(4-CF ₃ -C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	7,5	18,14	-1,39	4,9	307,5
H11	(C ₆ F ₅)CH(CN)COOEt	7,5	17,75		4,7	313,5 ^d
H12	(4-Cl-C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	7,3	17,39		4,5	312,5
H13	(2-C ₁₀ F ₇)CH(CN)COOEt	7,1	17,50			
H14	(4-CF ₃ -C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	5,7	16,08		3,0	307,8
H15	(4-NC ₅ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	5,7	16,40		3,3	305,7
H16	(4-NC ₅ F ₄)CH(CN)COOEt	4,4	14,90		3,2	303,5
H17	3-CF ₃ -C ₆ H ₄ CH(CN) ₂	4,0	14,72			307,0 ^d
H18	(CF ₃) ₅ C ₆ CH(CN)COOEt	3,0				
H19	(4-NC ₅ F ₄) ₂ CHCN	2,5	13,47		2,4	302,2
H20	4-H-C ₆ F ₄ CH(CN) ₂	2,4	12,98			305,5
H21	2-C ₁₀ F ₇ CH(CN) ₂	1,5	12,23			301,8
H22	Broomtümooolsinine	1,4	11,7 ^h			

H23	Broomkresoolroheline	0,5	11,0 ^h			
H24	(C ₆ H ₅ SO ₂) ₂ NH	0,3	11,34			
H25	Pikriinhape	0,0	11,00		-1,09 ^h	302,8 ^d
H26	2,3,4,6-(CF ₃) ₄ -C ₆ HCH(CN) ₂	-0,7	10,45 ^f			
H27	4-CF ₃ -C ₆ F ₄ CH(CN) ₂	-0,8	10,19		1,7	301,5
H28	Stifniinhape	-0,8				

^a Viide 6. ^b Viide 3. ^c Viide 21. ^d Viide 22. ^e Viide 10. ^f Viide 18. ^g Viide 11. ^h Viide 23.

3.3.1 Hapete happelisuste võrdlus erinevate keskkondade vahel

Happelisuste võrdlust erinevate keskkondade vahel on hea kujutada graafiliselt. Selle jaoks koostati DCE ja erinevate keskkondade happelisuste võrdluste kohta joonised.



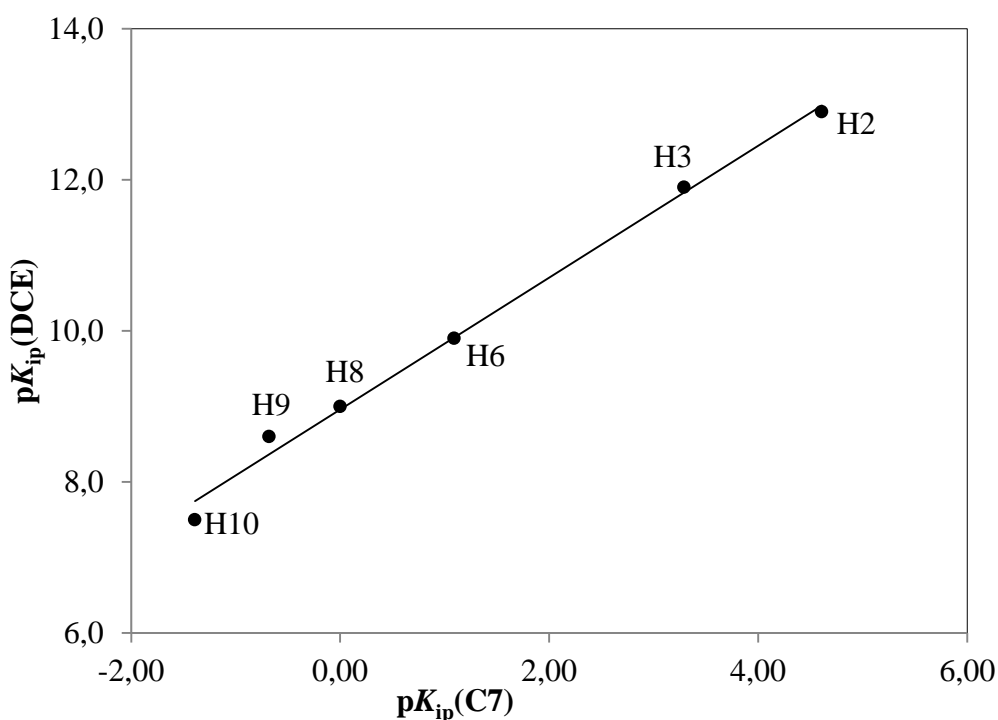
Joonis 3. Käesolevas töös uuritud hapete pK_a väärtuste MeCN-s ja pK_{ip} väärtuste DCE-s korrelatsioon. Pidev joon (—) on kõigi hapete korrelatsioonisirge.

Korrelatsioon suhteliste happelisuste vahel MeCN-s ja DCE-s on kirjeldatav võrrandiga:

$$pK_{ip}(DCE) = 1,06 pK_a(MeCN) - 11,4 \quad (20)$$

$$s(tõus) = 0,01; s(algordinaat) = 0,2; n = 26; R^2 = 0,997; S = 0,26$$

Jooniselt 3 on näha, et happelisused DCE keskkonnas korreleeruvad väga hästi happelisustega MeCN keskkonnas. Seletamatult hälbivate punktide puudumine kinnitab koostatud skaala usaldusväärsust. Sirge võrrandi tõus kirjeldab diferentseeriva võime erinevust korreleeritavate keskkondade vahel. MeCN ja DCE korrelatsioonisirge tõus viitab, et DCE on uuritud hapete suhtes diferentseerivam (umbes 6%). Pikriinhapest tugevamate hapetega koostatud korrelatsiooni kaudu on DCE hinnatud umbes 10% diferentseerivamaks kui MeCN [4]. Arvestades ka tugevamate hapetega koostatud korrelatsiooni tõusu standardhälvet, ei saa kinnitada, et diferentseeriv võime kahes võrreldavas skaala osas on erinev. Tugevamate hapetega koostatud korrelatsiooni standardhälve on umbes 5 korda kõrgem, sest vastav skaala osa on koostatud erineva happelisuse tsentriga hapetest [4], nõrgemate hapete skaala aga solvatatsioonist vähem sõltuvate CH happelisuse tsentriga hapetest.



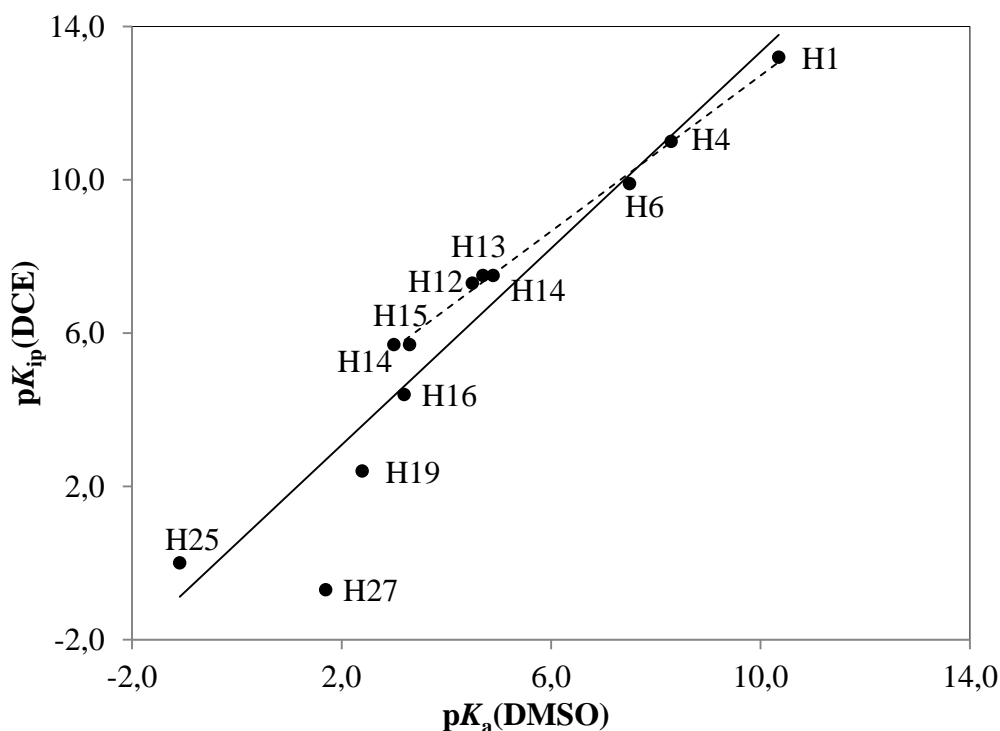
Joonis 4. Käesolevas töös uuritud hapete pK_{ip} väärtuste heptaanis ja DCE-s korrelatsioon. Pidev joon (—) on kõigi hapete korrelatsioonisirge.

Hapete pK_{ip} väärtuste korrelatsiooni heptaanis ja DCE vahel kirjeldab võrrand:

$$pK_{ip}(DCE) = 0,87 pK_{ip}(C7) + 8,96 \quad (21)$$

$$s(\text{tõus}) = 0,03; s(\text{algordinaat}) = 0,08; n = 6; R^2 = 0,994; S = 0,18$$

Korrelatsioon hapete pK_{ip} väärtuste vahel heptaanis ja DCE-s on samuti hea, mis täiendavalt kinnitab saadud tulemuste usaldusväärsust. Korrelatsioonisirge tõusust on näha, et DCE on võrreldes heptaaniga korreleeritud hapete suhtes mõnevõrra nivelleerivam keskkond.



Joonis 5. Käesolevas töös uuritud hapete pK_a väärtuste DMSO-s ja pK_{ip} väärtuste DCE-s korrelatsioon. Pidev joon (—) on kõigi hapete korrelatsioonisirge. Jättes välja happed H16, H19, H25 ja H27 saame katkendliku joonega (----) näidatud korrelatsioonisirge.

Korrelatsiooni suhteliste happelisuste vahel DMSO-s ja DCE-s kirjeldab võrrand:

$$pK_{ip}(DCE) = 1,28 pK_a(DMSO) + 0,5 \quad (22)$$

$$s(\text{tõus}) = 0,14; s(\text{algordinaat}) = 0,7; n = 12; R^2 = 0,901; S = 1,40$$

Happelisused DCE ja DMSO keskkondades korreleeruvad halvemini võrreldes heptaanis ja MeCN korrelatsioonidega. Seda võib põhjustada DMSO tugevamalt avaldunud aluselisus, mistõttu madalad pK_a väärtused võivad olla üle hinnatud [6]. Lisaks on enamiku uuritavate ainete pK_a väärtused on DMSO keskkonnas mõõdetud potentsiomeetrilise tiitrimise meetodil, millega saadud tulemuste määramatus on kõrgem kui spektrofotomeetria korral. Seejuures madalate pK_a väärtuste mõõtmisel potentsiomeetrilise tiitrimise meetodil saadakse tüüpiliselt kõrgendatud pK_a väärtused [25], mis on ilmselt ainete **H16** ja **H19** hälbimise põhjuseks.

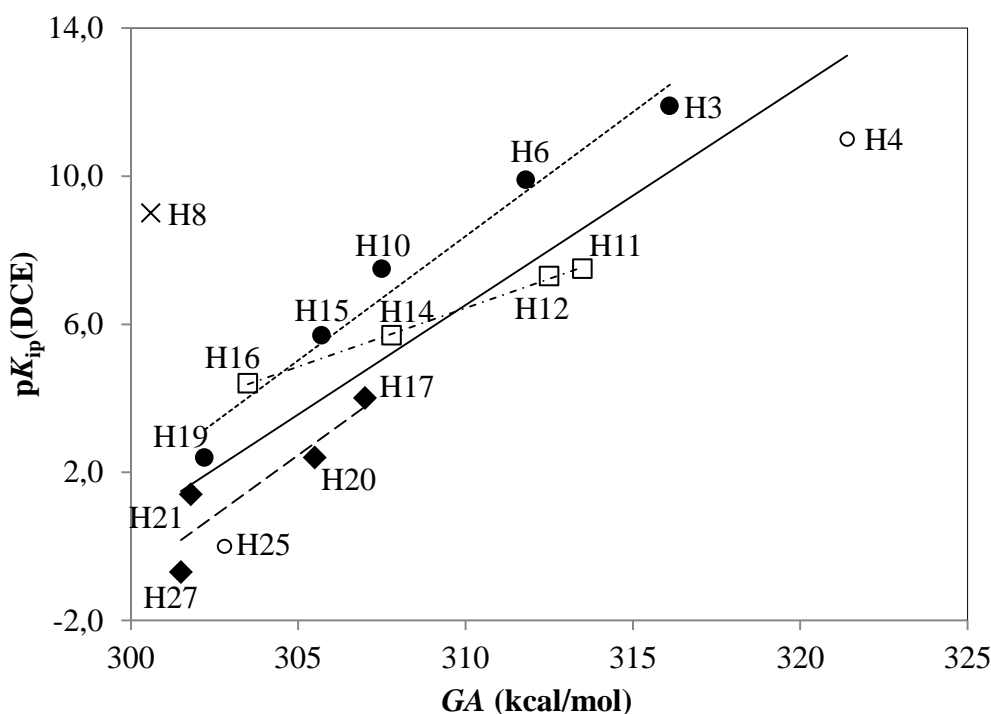
Ainete **H25** ja **H27** pK_a väärtused on saadud mitte otsese mõõtmise teel vaid kaudsetel meetoditel [21,23]. Jättes nimetatud neli ainet korrelatsioonist välja, tekib järgnev korrelatsioon:

$$pK_{ip}(DCE) = 1,02 pK_a(DMSO) + 2,6 \quad (23)$$

$$s(tõus) = 0,03; s(algordinaat) = 0,2; n = 8; R^2 = 0,996; S = 0,19$$

Korrelatsioonisirge tõusust järeldub, et DCE on uuritud hapete suhtes sarnase diferentseeriva võimega võrreldes DMSO-ga.

Käesolevas töös uuriti happeid, mille neutraalsed vormid ei ole head vesiniksideme doonorid ning mille anioonide laeng on ulatuslikult delokaliseeritud. Selliste hapete suhtelised tugevused ei ole oluliselt sõltuvad solvatatsioonist, mistõttu suhteliste happelisuste hea korrelatsioon erinevate vedelkeskkondade vahel on ootuspärane. Solventide eksperimentaalselt leitud diferentseeriva võime erinevused on ka kooskõlas solventide omadustega.



Joonis 6. Käesolevas töös uuritud hapete gaasifaasiliste happelisuste ja pK_{ip} väärtuste DCE-s korrelatsioon. Pidev joon (—) on kõigi hapete (v.a H8) korrelatsioonisirge, punktiirjoon (.....) diarüülatsetonitriilide (●), katkendlik joon (- - -)

arüülmaloonnitriilide (♦) ja vahelduv joon (-----) etüülarüülsüanoatsetaatide (□) korrelatsioonisirge.

Hapete gaasifaasiliste happelisuste ja pK_{ip} väärtuste DCE-s korrelatsiooni kirjeldab võrrand:

$$pK_{ip}(DCE) = 0,5 \text{ GA (kcal/mol)} - 150 \quad (24)$$

$$s(\text{tõus}) = 0,1; s(\text{algordinaat}) = 33; n = 16; R^2 = 0,607; S = 2,50$$

Korrelatsioonist jäeti välja hape **H8**. Selle happe vedelfaaside happelisuste ja gaasifaasilise happelisuse suhte kõrvalekallet üldistest trendidest on seletatud happe anioonse vormi laengu ulatusliku delokalisatsiooniga, mistõttu aniooni solvatatsioon vedelfaasis mängib happelisuse juures väiksemat rolli ning gaasifaasis on happelisus tugevamini väljendunud [10]. Ent ka ülejäänud hapete GA väärtused ja DCE pK_{ip} väärtused ei korreleeru hästi. Pikriinhappest tugevamate hapete korral on sarnase korrelatsiooni abil hinnatud gaasifaasi umbes 1,5-2 korda diferentseerivamaks [4], mis ühtib ka käesoleva töö tulemusega. Parema korrelatsiooni saab, võrreldes erinevate hapete perekondade GA ja pK_{ip} väärtusi. Saadud sirgete parameetrid on toodud Tabelis 3.

Tabel 3. Käesolevas töös uuritud erinevate hapete perekondade $pK_{ip}(DCE)$ vs GA (kcal/mol) korrelatsioonid.

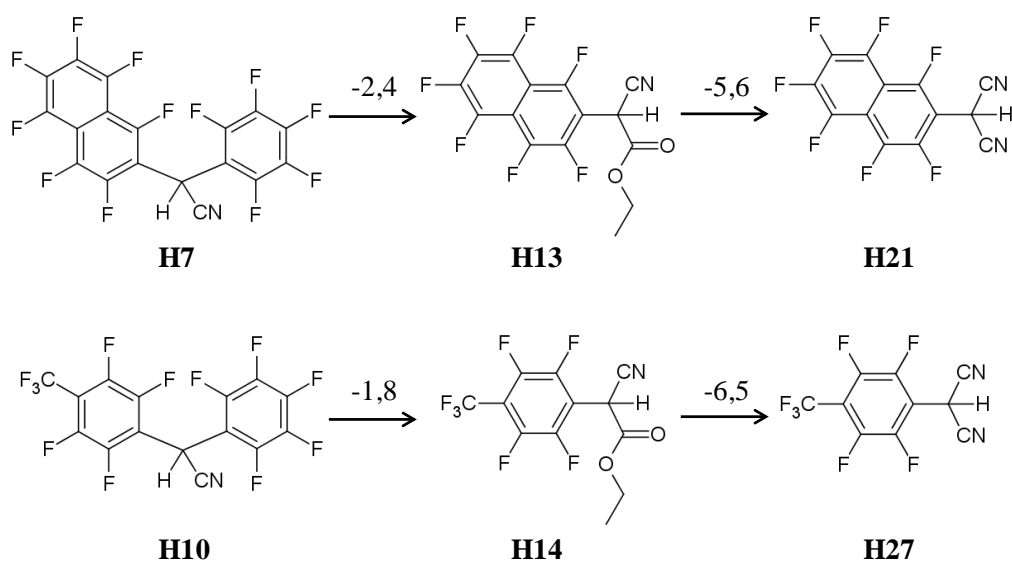
Hapete perekond	tõus	algordinaat	$s(\text{tõus})$	$s(\text{algordinaat})$	n	R^2	S
Diarüülatsetonitriilid	0,67	-199	0,07	21	5	0,969	0,74
Arüülmaloonnitriilid	0,65	-197	0,2	65	4	0,825	1,01
Etüülarüül-tsüanoatsetaadid	0,316	-91	0,008	3	4	0,999	0,07

Hapete perekondade korrelatsioonide tõusud kirjeldavad solvendiefektide mõju happelisusele. Madalam tõusu väärtus viitab happelisuse tugevamale sõltuvusele solvatatsioonist. Sellest järeldub, et kõige rohkem sõltub happelisus solvendist etüülarüülsüanoatsetaatide perekonnas. See on seletatav asjaoluga, et nendes hapetes on märgatav osa aniooni laengust karbonüülse hapniku peale lokaliseeritud ning seetõttu on solvendil laengu stabiliseerimisel suurem roll. Diarüülatsetonitriilide ja arüülmaloonnitriilide happelisused on efektiivsema

aniooni laengu delokalisatsiooni tõttu solvendist vähem sõltuvad. Vastavate korrelatsioonide tõusude suhteliselt suurte standardhälvete tõttu pole võimalik kindlalt väita, kumb hapete perekond solvendiefektidele rohkem tundlik on. Arüülmaloonnitriilide kehva korrelatsiooni põhjuseks paistab olevat happe **H21** suhteliselt tugevam happelisus gaasifaasis, mis võib olla põhjustatud mahukast ning ulatuslikult delokaliseerivast perfluoronaftüülasendajast. Väheste andmepunktide tõttu ei saa seda aga kinnitada ning pole alust hapet **H21** korrelatsioonist eemaldada.

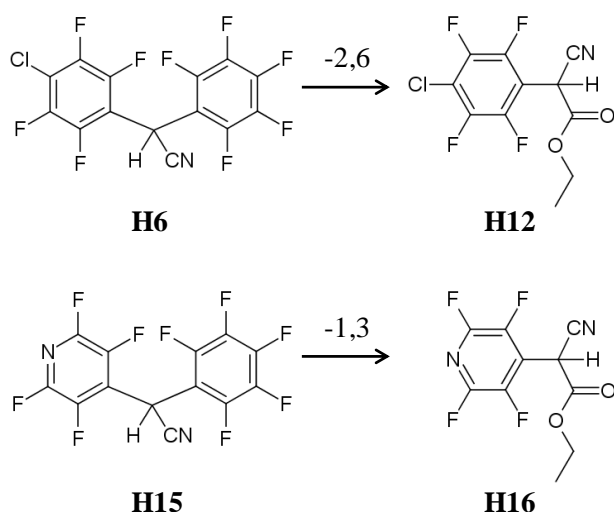
3.3.2 Hapete happelisuste võrdlus funktsionaalrühmade alusel

Käesolevas töös uuritud hapete abil on võimalik iseloomustada struktuuriefekte happelisusele DCE keskkonnas. Selleks koostati joonised, kus struktuuride noole suunaga näidatud muutusele vastav pK_{ip} väärtuse muutus on kirjutatud noole peale.



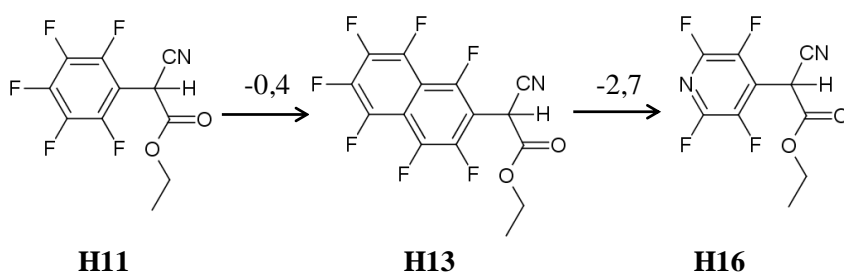
Joonis 7. Hapete happelisuste võrdlus sõltuvalt hapete perekonnast.

Jooniselt 7 on näha, et uuritavatest hapete perekondadest on kõige madalama happelisusega diarüülatsetonitriili perekond ning kõige happelisem arüülmaloonnitriili perekond. Võrdlusest ilmneb, et etoksükarbonüülrühma asendamine nitrilrühmaga muudab etüülarüülsüanoatsetaadi pK_{ip} väärtust umbes 5,5–6,5 ühikut madalamaks. Võrreldes lisaks **H6** ja **H12** ning **H15** ja **H16** happelisuste erinevust (Joonis 8), võib järeldada, et perfluorofenüülrühma asendamine etoksükarbonüülrühmaga muudab happe umbes 1–3 suurusjärku tugevamaks.



Joonis 8. Diarüülatsetonitriili ja etüülarüülsüanoatsetaadi happelisuste võrdlus.

Happe tugevus sõltub ka arüülasendaja iseloomust. See efekt on kujutatud Joonisel 9.



Joonis 9. Happelisuse sõltuvus arüülasendajast.

Happelisuste võrdluse põhjal võib öelda, et perfluorofenüülrühma asendamine 2-perfluoronaftüülrühmaga muudab etüülarüülsüanoatsetaati umbes pool suurusjärku tugevamaks ning 2-perfluoronaftüülrühma asendamine 4-perfluoropüridinorühmaga peaaegu kolm suurusjärku tugevamaks. Sellest järeldub, et kõige efektiivsemalt delokaliseerib aniooni laengut 4-perfluoropüridinorühm ning kõige vähem perfluorofenüülrühm. See on kooskõlas ka varasemate tulemustega [6].

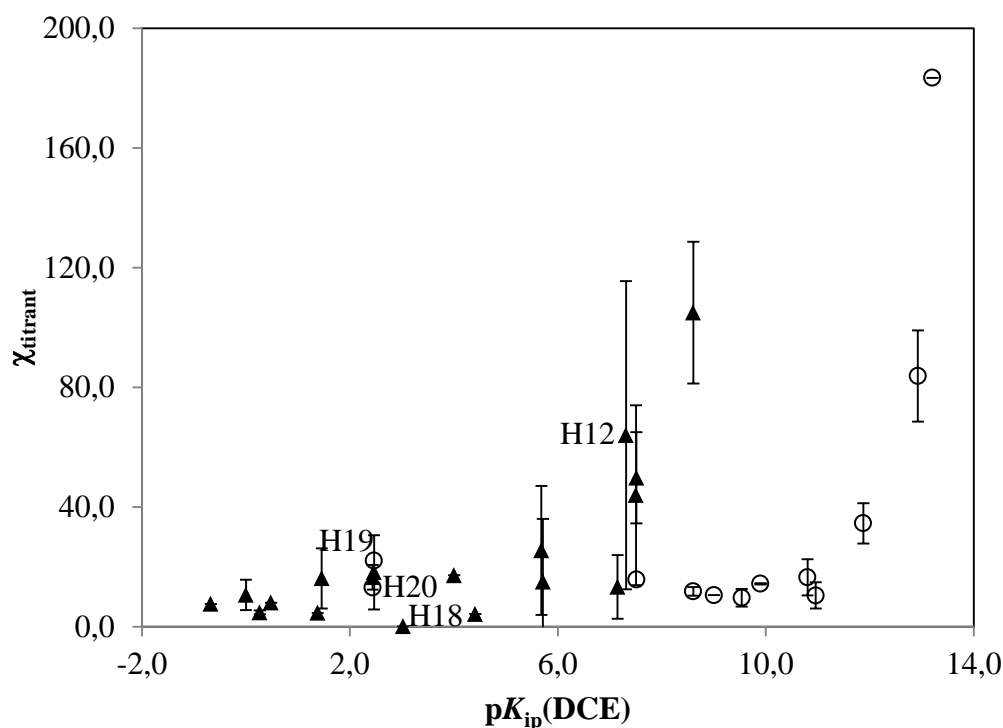
3.4 Skaala laiendamine nõrkade hapete suunas

Kuigi DCE solvendina ei sea rangeid piire uuritavate hapete tugevusele, tekib probleem väga nõrkade hapete uurimisega. Atsetonitriilis happelisuse skaala koostamisel kasutati aluselise titrandina fosfaseene *t*-BuP₁(pyrr) ja EtP₂(dma) [6], mille konjugeeritud hapete p*K*_a väärtused

MeCN-s on vastavalt 28,42 [3] ja 32,94 [24]. Käesolevas töös alustati pikriinhapest nõrgemate hapete uurimist samuti *t*-BuP₁(pyrr) fosfaseeni abil, kuid alates umbes pK_{ip} väärtusest 7 osutus see liiga nõrgaks aluseks, et uuritavaid happeid efektiivselt deprotoneerida. Seetõttu prooviti ka EtP₂(dma) fosfaseeni kasutamist, mis samuti ei deprotoneerinud nõrku happeid efektiivselt. Leiti, et titrandina saab edukalt kasutada fosfaseeni *t*-BuP₄(dma), mille konjugeeritud happe MeCN pK_a väärtuseks on hinnatud 42,7 ühikut [24]. Alates umbes pK_{ip} väärtusest 13 osutus aga ka *t*-BuP₄(dma) ebaefektiivseks uuritavate hapete deprotoneerimisel. Selle efekti illustreerimiseks on Joonisel 10 toodud aluselise titrandi orienteeruva kulu sõltuvus pK_{ip} väärtusest. Titrandi kulu on leitud moolisuhtena:

$$\chi_{\text{titrant}} = \frac{n(\text{alus})}{n(\text{hape}) + n(\text{TfOH})} \quad (25)$$

Toodud võrrandis tähistab $n(\text{alus})$ aluselise titrandi moolide arvu, mis kulus happe anioonsesse vormi tiitrimiseks, $n(\text{hape})$ on uuritava happe moolide arv lahuses ning $n(\text{TfOH})$ on alguses lisatud happelise titrandi moolide arv. Ideaalses olukorras peaks selliselt esitatud kulu arvvärtus olema 1.



Joonis 10. Aluselise titrandi kulu sõltuvalt happe pK_{ip} väärtusest. Kolmnurkadega (▲) on tähistatud *t*-BuP₁(pyrr) titrandi kulu ja ringidega (○) *t*-BuP₄(dma) titrandi kulu.

Joonisel 10 on andmepunktid mõne happe korral üksikmõõtmiselt leitud moolsuhe, mõne happe korral mitme üksikmõõtmise moolsuhte keskmine. Mitme moolsuhte keskmise korral leiti ka standardhälbed, mis on joonisel kujutatud veavälpadena.

Jooniselt 10 on näha, et aluselist titranti kulub efektiivses pK_{ip} väärtuste vahemikus moolide järgi umbes 2–20 korda rohkem kui võiks eeldada happe-aluse reaktsiooni stöhhiomeetriast. Neid arve tuleks võtta kui trendi kirjeldamiseks loodud parameetri väärtusi, mitte absoluutseid suursusi, kuna iga mõõtmise käigus toimus mingil määral ka ületitrimine. Siiski viitab see, et aluseline titrant polnud täiesti puhas ja/või reageeris solvendiga. Alates mingist täpselt määramata pK_{ip} väärtusest hakkab titrandi kulu järsult suurenema, mis viitab, et tiitritava happe pK_{ip} väärtus on lähedane aluselise titrandi konjugeeritud happe pK_{ip} väärtusele. Aluselise titrandi suur kulu on muuhulgas probleemne spektrite moonutamise seisukohalt, nagu on näha Lisas 9. Atsetonitriilis on $t\text{-BuP}_1(\text{pyrr})$ pK_a väärtus pikriinhappe omast 17,42 ühikut kõrgem, kuid DCE-s ei ole võimalik selle alusega efektiivselt tiitrida juba 9 pK_{ip} ühikut pikriinhappest nõrgemaid happeid. Samuti väheneb $t\text{-BuP}_4(\text{dma})$ efektiivsus tunduvalt varem, kui võiks eeldada MeCN keskkonnas ennustatud pK_a väärtuse järgi. See viitab, et neutraalsed happed on DCE-s katioonsete hapetega võrreldes suhteliselt nõrgemad kui MeCN-s. Seda kinnitavad ka teised meie töögrupis avaldamata mõõtmistulemused.

Varasemalt on teada, et $t\text{-BuP}_4(\text{dma})$ lahusega DCE-s ei saa töötada üle ühe päeva [18]. Titranti kulude analüüsimise tulemusena võib öelda, et ka $t\text{-BuP}_1(\text{pyrr})$ lahusega DCE-s ei ole mõistlik üle ühe päeva eksperimente läbi viia. Titranti lahuse efektiivsuse vähenemine ajas oli tajutav ka mõõtmiste ajal ning konkreetne näide sellest on happe **H12** tiitrimine värske titrandi lahusega ning sama titrandi lahusega päev hiljem, kus titrandi kulu oli ligikaudu 3 korda suurem. Seetõttu on ka happe **H12** veavälp Joonisel 10 teistest märgatavalt suurem. Titranti lahuse efektiivsuse vähenemine ajas viitab solvendiga reageerimisele või titrandi molekuli lagunemisele.

Märkida tasub ka, et efektiivse kuluga pK_{ip} väärtuse piirkonnas ei paista olevat erinevust $t\text{-BuP}_1(\text{pyrr})$ ja $t\text{-BuP}_4(\text{dma})$ kulude vahel. Seda tõendavad hapete **H19** ja **H20** tiitrimised. Happe **H18**, mida kasutati tetraetüülammooniumi soolana, tiitrimisel lisati kõigepealt aluselist titranti veendumaks, et **H18** on anioonses piirvormis ning seejärel tiitriti hape neutraalsesse piirvormi happelise titrandiga. Sel juhul oli hoopis happelise titrandi kulu ligi 10 korda kõrgem võrreldes 1:1 stöhhiomeetriaga.

Happelisuse skaala pikendamiseks kõrgemale pK_{ip} väärtusest 13 prooviti aluselise titrandina kasutada ka metüüllitiiumit (MeLi). See võimaldas väga nõrkasid happeid (nt $(C_6F_5)_2NH$ ja $(4-Me-C_6F_4)(C_6F_5)NH$) küll deprotoneerida, kuid spektritest ilmnes, et lahuses toimus soovimatuid kõrvalprotsesse. Sellele viitas isosbestiliste punktide hajumine ning neeldumismaksimumide nihkumine mõõtmise jooksul. Happe **H19** ja **H20** MeLi-ga segu tiitrimise spektrid võrreldes $t-BuP_1(pyrr)$ fosfaseeniga tiitrimisega on toodud Lisas 10.

Arvestades, et DCE-s saab mõõta vaid ionpaarset happelisust, on vajalik kontrollida aluselise titrandi mõju saadavatele tulemustele, sest happe aniooniga ionpaardunud katiooni omadused sõltuvad aluselise titrandi molekuli omadustest. Võrdlemaks $t-BuP_1(pyrr)$ ja $t-BuP_4(dma)$, määrati kasutades mõlemat titranti hapete **H19** ja **H20** happelisuste erinevus. Kasutades titrandina $t-BuP_1(pyrr)$, saadi erinevuseks 0,01 ühikut. Kasutades titrandina $t-BuP_4(dma)$, oli tulemuseks aga 0,11 ühikut. Selle võib esimeses lähenduses lugeda kooskõlalisuse piires kokkulangevaks.

3.5 Kogu happelisuse skaala 1,2-dikloroetaanis

Varasemalt DCE-s koostatud happelisuse skaala koosneb 62 hapest ja 176 suhtelise happelisuse mõõtmisest. Skaala ulatus on 15,3 pK_{ip} ühikut pikriinhapest tugevamate hapete suunas ning kooskõlalisuse parameeter $s = 0,03$ pK_{ip} ühikut. [4]

Koos käesoleva töö raames koostatud skaalaga on DCE happelisuse skaala ulatus 28,5 pK_{ip} ühikut ning skaala hõlmab 88 hapet ja 230 suhtelise happelisuse mõõtmist.

Kooskõlalisust varem DCE-s koostatud skaalaga kontrolliti hapete **H25** ja **H26** vahelise suhtelise happelisuse mõõtmisega. Varasemalt on nende hapete vaheliseks suhteliseks happelisuseks mõõdetud 0,71 ja 0,73 ühikut [4], käesolevas töös mõõdeti vaheks 0,69 ühikut. Seega on saadud tulemused võrreldavad eelnevalt DCE-s mõõdetud happelisustega ning skaalad ühildatavad.

Kõige ulatuslikum – ligi 35 suurusjärku – happelisuse skaala konstantse koostisega vedelkeskkonnas on loodud DMSO-s [11]. Seega oleks vaja DCE-s loodud skaalat pikendada veel umbes 7 suurusjärku, et sellest oleks võimalik kujundada kõige ulatuslikum konstantse koostisega vedelkeskkonna happelisuse skaala. Siinjuures tasub aga märkida, et DMSO happelisuse skaala on kasulik pigem nõrkade hapete uurimiseks, kuid DCE skaala eelkõige just tugevate hapete uurimiseks. Seega need skaalad suuresti täiendavad teineteist.

Happelisuse skaala laiendamine 1,2-dikloroetaanis

Eno Paenurk

Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti 28 happe suhtelist happelisust 1,2-dikloroetaani (DCE) keskkonnas UV-Vis spektrofotomeetrilisel meetodil. DCE on hea diferentseeriv solvent ning võimaldab uurida ka väga tugevaid happeid. Seni polnud teada kui nõrkasid happeid on DCE-s võimalik uurida.

Töö tulemusena laiendati kooskõlalist happelisuse skaalat DCE-s pikriinhappest 13,2 pK_{ip} ühikut nõrgemate hapete suunas, kombineerides selleks 54 suhtelise happelisuse mõõtmist 28 happe vahel. See on esimene happelisuste uuring selles happelisuse piirkonnas DCE keskkonnas. Sealjuures kinnitati teoreetiliselt ka eelduse $pK_{ip} \approx pK_a$ paikapidavust. Koos olemasoleva skaalaga on DCE happelisuse skaala ulatus 28,5 pK_{ip} ühikut, hõlmates 88 hapet. Avastati, et pikriinhappest rohkem kui 13 suurusjärku nõrgemate hapete uurimine eksperimentaalselt on DCE-s keeruline, sest ka väga tugevad aluselised titrandid ei suuda efektiivselt nii nõrkasid happeid deprotoneerida. See viitab, et katioonsed happed on DCE-s neutraalsetest hapetest suhteliselt tugevamad võrreldes MeCN keskkonnaga. Seetõttu nõuab edasine happelisuse skaala laiendamine teistsugust lähenemist.

Töös mõõdetud suhtelised happelisused korreleeruvad hästi teistes mittevesikeskkondades (atsetonitriil, dimetüülsulfoksiid, heptaan) mõõdetud suhteliste happelisustega. Kuna uuritud hapete suhtelised tugevused on solvatatsioonist vähesõltuvad, kinnitab hea solventidevaheline korrelatsioon tulemuste usaldusväärsust. Täielik kooskõlaline usalduväärsetest (st spetsiifilist solvatatsiooni mitte omavad) hapetest koostatud happelisuse skaala võiks kujuneda kasulikuks töövahendiks teiste hapete happelisuse mõõtmisel DCE keskkonnas.

Asendusrühma mõju uurides määrati uuritud hapete perekondade vaheline happelisuse erinevus. Homoloogilises reas alandab diarüülatsetonitriililt etüülarüülsüanoatsetaadile üleminek happe pK_{ip} väärtust umbes 1–3 ühikut, edasi arüülmaloonnitriilile üleminek alandab pK_{ip} väärtust veelgi umbes 6 ühikut. Uuriti ka arüülasendaja mõju happelisusele. Leiti, et vaadeldud rühmadest kõige efektiivsemalt aniooni laengut delokaliseeriv 4-perfluoropüridino rühm alandab happe pK_{ip} väärtust rohkem kui 2 ühiku võrra võrreldes 2-perfluoronaftüül ja perfluorofenüül rühmadega.

Extending the acidity scale in 1,2-dichloroethane

Eno Paenurk

Summary

In the present work relative acidities of 28 acids were measured in 1,2-dichloroethane (DCE) medium with the UV-Vis spectrophotometric method. DCE is a good differentiating solvent that enables studying very strong acids. So far it was not known how weak acids could be studied in DCE.

As a result of this work the acidity scale in DCE was expanded by 13.2 pK_{ip} units towards weaker acids than picric acid, combining 54 relative acidity measurements between 28 acids. This is the first study of acidities in this acidity region in DCE. Thereby validity of the assumption of $pK_{ip} \approx pK_a$ was confirmed. Together with the earlier published scale, the DCE acidity scale now has a range of 28.5 pK_{ip} units and includes 88 acids. It was discovered that experimental study of acids more than 13 orders of magnitudes weaker than picric acid is difficult in DCE, as even very strong basic titrants cannot effectively deprotonate such weak acids. This indicates that cationic acids are relatively stronger than neutral acids in DCE compared to MeCN medium. For this reason further expanding of acidity scale in DCE needs a different approach.

Relative acidities measured in the work correlate well with relative acidities measured in other nonaqueous media: acetonitrile, dimethylsulfoxide and heptane. As relative acidities of the acids that were chosen for the study are rather independent of solvation, good inter-solvent correlations confirm the reliability of the results. The full self-consistent acidity scale composed of reliable (i.e. essentially devoid of specific solvation of the neutrals and anions) acids is expected to be a useful tool for measurements of acidities of other acids in DCE.

The differences of acidity between families of studied acids were determined by studying the effect of substituents. In a homological set, changing diarylacetonitrile to ethylarylcyanoacetate lowers the pK_{ip} value of the acid by 1–3 units, further change to arylmalonnitrile lowers the pK_{ip} by approximately 6 units. The effect of aryl substituent on acidity was also investigated. It was concluded that the 4-perfluoropyridino group, being the most effective charge delocalizing group of those under study, lowers the pK_{ip} value of an acid by more than 2 units compared to 2-perfluoronaphtyl and perfluorophenyl group.

Kasutatud kirjandus

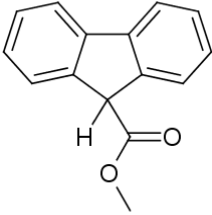
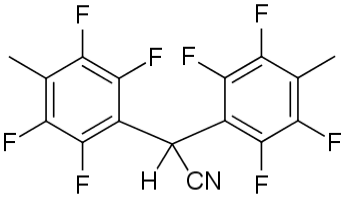
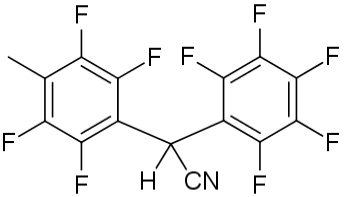
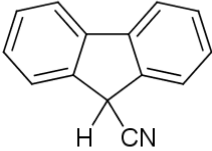
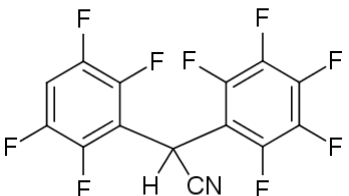
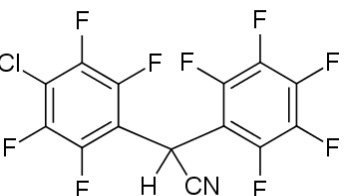
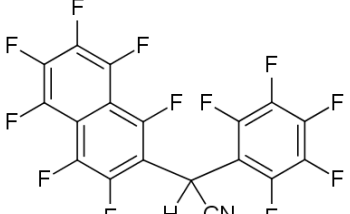
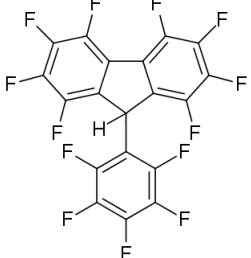
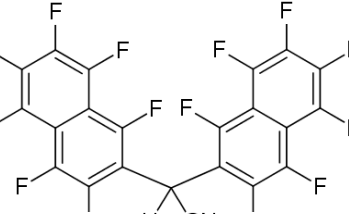
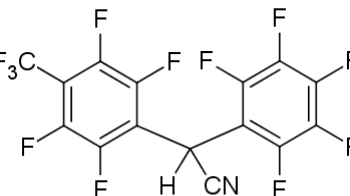
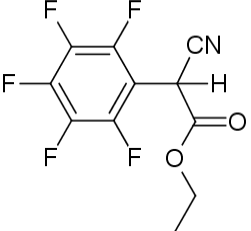
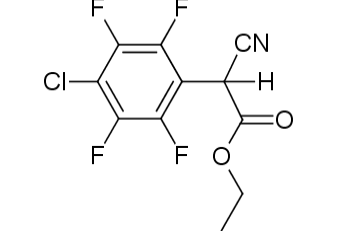
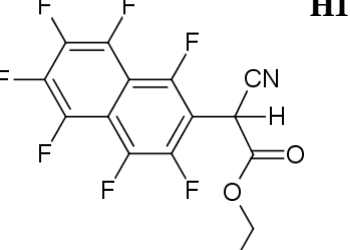
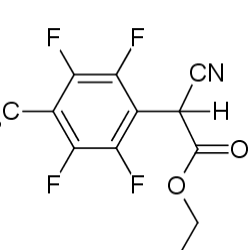
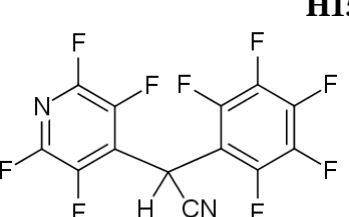
1. Himmel, D.; Goll, S.K.; Leito, I.; Krossing, I. A Unified pH Scale for All Phases. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6885–6888. ja viited seal.
2. Cox, B. G. *Acid and Bases: Solvent Effects on Acid-Base Strength*. Oxford University Press, Oxford, UK, 2013.
3. Leito, I.; Kaljurand, I.; Rodima, T.; Kütt, A.; Pihl, A.; Rõõm, E.-I.; Sooväli, L.; Mäemets, V.; Pihl, V.; Koppel, I. A. Self-Consistent acidity and basicity scales in nonaqueous solvents. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* **2005**, *54*, 94–115. ja viited seal.
4. Kütt, A.; Rodima, T.; Saame, J.; Raamat, E.; Mäemets, V.; Kaljurand, I.; Koppel, I.A.; Garlyauskayte, R.Y.; Yaguupolskii, Y.L.; Yagupolskii, L.M.; Bernhardt, E.; Willner, H.; Leito, I. Equilibrium acidities of superacids. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 391–395.
5. Reichardt, C.; Welton, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011.
6. Kütt, A.; Leito, I.; Kaljurand, I.; Sooväli, L.; Vlasov, V. M.; Yagupolskii, L. M.; Koppel, I. A. A Comprehensive Self-Consistent Spectrophotometric Acidity Scale of Neutral Brønsted Acids in Acetonitrile. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2829–2838. ja viited selles.
7. Leito, I.; Rodima, T.; Koppel, I.A.; Schwesinger, R.; Vlasov, V.M. Acid-Base Equilibria in Nonpolar Media. 1. A Spectrophotometric Method for Acidity Measurements in Heptane. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8479–8483.
8. Abdur-Rashid, K.; Fong, T. P.; Greaves, B.; Gusev, D. G.; Hinman, J. G.; Landau, S. E.; Lough, A. J.; Morris, R. H. An Acidity Scale for Phosphorus-Containing Compounds Including Metal Hydrides and Dihydrogen Complexes in THF: Toward the Unification of Acidity Scales. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9155-9171.
9. Koppel, I. A.; Palm, V. A. *Advances in Linear Free Energy Relationships*; Chapman, N. B.; Shorter, J., Ed.; Plenum Press: London, New York, 1972.

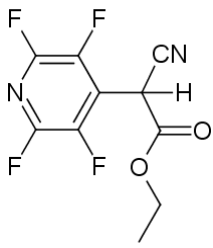
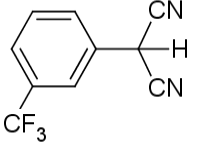
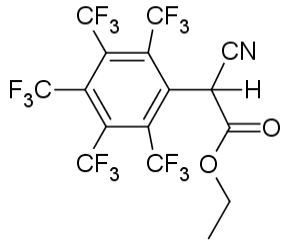
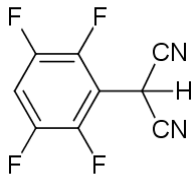
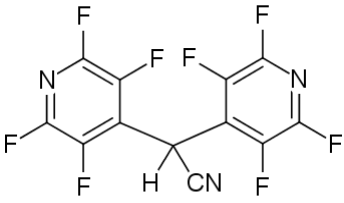
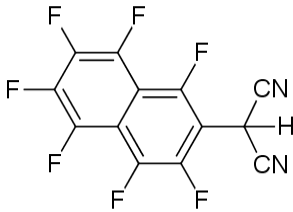
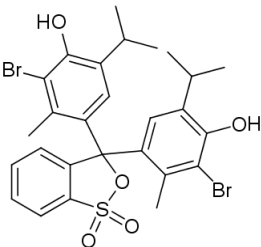
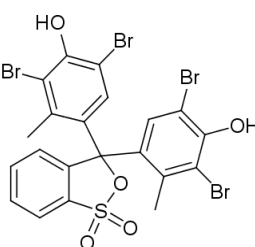
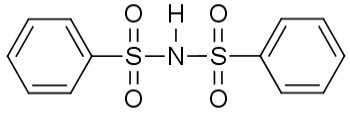
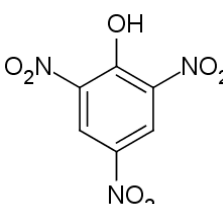
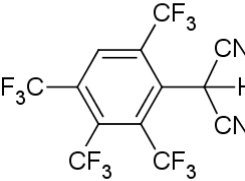
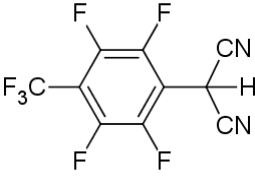
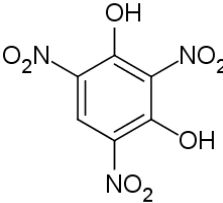
10. Raamat, E.; Kaupmees, K.; Ovsjannikov, G.; Trummal, A.; Kütt, A.; Saame, J.; Koppel, I.; Kaljurand, I.; Lipping, L.; Rodima, T.; Pihl, V.; Koppel, I. A.; Leito, I. Acidities of strong neutral Brønsted acids in different media. *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 162–170.
11. Bordwell, F. G. Equilibrium Acidities in Dimethyl Sulfoxide Solution. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463.
12. Bates, R. G. *Determination of pH, Theory and Practice*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1973. ja viited seal.
13. Garrido, G.; Koort, E.; Ràfols, C.; Bosch, E.; Rodima, T.; Leito, I.; Rosés, M. Acid-Base Equilibria in Nonpolar Media. Absolute pK_a Scale of Bases in Tetrahydrofuran. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9062–9067.
14. Wróbel, R.; Chmurzyński, L. Potentiometric pK_a determination of standard substances in binary solvent systems. *Anal. Chim. Acta.* **2000**, *405*, 303–308.
15. Kraus, C. A.; Bray, W. A General Relation Between The Concentration and the Conductance of Ionized Substances in Various Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **1913**, *10*, 1315–1434.
16. Reijenga, J.; van Hoof, A.; van Loon, A.; Teunissen, B. Development of Methods for the Determination of pK_a Values. *Anal. Chem. Insights.* **2013**, *8*, 53–71.
17. Kaupmees, K.; Kaljurand, I.; Leito, I. Influence of Water Content on the Acidities in Acetonitrile. Quantifying Charge Delocalization in Anions. *J. Phys. Chem. A.* **2010**, *114*, 11788–11793.
18. Kütt, A. *Studies of acid-base equilibria in non-aqueous media*, doktoritöö, Tartu, **2008**.
19. Spartan'08 Wavefunction, Inc. Irvine, CA, USA.
20. Sooväli, L.; Kaljurand, I.; Kütt, A.; Leito, I. Uncertainty estimation in measurement of pK_a values in nonaqueous media: A case study on basicity scale in acetonitrile medium. *Anal. Chim. Acta.* **2006**, *566*, 290-303.

21. Koppel, I. A.; Koppel, J.; Pihl, V.; Leito, I.; Mishima, M.; Vlasov, V. M.; Yagupolskii, L. M.; Taft, R. W. Comparison of Brønsted acidities of neutral CH acids in gas phase and dimethyl sulfoxide. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **2000**, 6, 1125–1133. ja viited seal.
22. Koppel, I. A.; Taft, R. W.; Anvia, F.; Zhu, S.-Z.; Hu, L.-Q.; Sung, K.-S.; DesMarteau, D. D.; Yagupolskii, L. M.; Yagupolskii, Y. L.; Ignat'ev, N. V.; Kondratenko, N. V.; Volkonskii, A. Y.; Vlasov, V. M.; Notario, R.; Maria, P.-C. The Gas-Phase Acidities of Very Strong Neutral Brønsted Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3047–3057.
23. Izutsu, K. *Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents*. IUPAC Chemical Data Series No. 35, Blackwell Scientific, Oxford, 1990.
24. Schwesinger, R.; Schlemper, H.; Hasenfratz, C.; Willaredt, J.; Dambacher, T.; Breuer, T.; Fletschinger, M.; Boele, J.; Fritz, H.; Putzas, D.; Rotter, H.W.; Bordwell, F. G.; Satish, A. V.; Ji, G.-Z.; Peters, E.-M.; Peters, K.; von Schnering, H. G.; Walz, L. Extremely Strong, Uncharged Auxiliary Bases; Monomeric and Polymer-Supported Polyaminophosphazenes (P2–P5). *Liebigs Ann.* **1996**, 7, 1055–1081.
25. Kaupmees, K.; Tolstoluzhsky, N.; Raja, S.; Rueping, M.; Leito, I. On the Acidity and Reactivity of Highly Effective Chiral Brønsted Acid Catalysts: Establishment of an Acidity Scale. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1-5.

Lisad

Lisa 1. Käesolevas töös uuritud hapete struktuurvalemid.

 <p>9-COOMe-fluoreen</p>	 <p>(4-Me-C₆F₄)₂CHCN</p>	 <p>(4-Me-C₆F₄)(C₆F₅)CHCN</p>
 <p>9-CN-fluoreen</p>	 <p>(4-H-C₆F₄)(C₆F₅)CHCN</p>	 <p>(4-Cl-C₆F₄)(C₆F₅)CHCN</p>
 <p>(2-C₁₀F₇)(C₆F₅)CHCN</p>	 <p>9-C₆F₅-oktafluorofluoreen</p>	 <p>(2-C₁₀F₇)₂CHCN</p>
 <p>(4-CF₃-C₆F₄)(C₆F₅)CHCN</p>	 <p>(C₆F₅)CH(CN)COOEt</p>	 <p>(4-Cl-C₆F₄)CH(CN)COOEt</p>
 <p>(2-C₁₀F₇)CH(CN)COOEt</p>	 <p>(4-CF₃-C₆F₄)CH(CN)COOEt</p>	 <p>(4-NC₅F₄)(C₆F₅)CHCN</p>

 <p>H16</p> <p>(4-NC₅F₄)CH(CN)COOEt</p>	 <p>H17</p> <p>3-CF₃-C₆H₄CH(CN)₂</p>	 <p>H18</p> <p>(CF₃)₅C₆CH(CN)COOEt</p>
 <p>H19</p> <p>4-H-C₆F₄CH(CN)₂</p>	 <p>H20</p> <p>(4-NC₅F₄)₂CHCN</p>	 <p>H21</p> <p>2-C₁₀F₇CH(CN)₂</p>
 <p>H22</p> <p>Broomtimoolsinine</p>	 <p>H23</p> <p>Broomkresoolroheline</p>	 <p>H24</p> <p>(C₆H₅SO₂)₂NH</p>
 <p>H25</p> <p>Pikriinhape</p>	 <p>H26</p> <p>2,3,4,6-(CF₃)₄-C₆HCH(CN)₂</p>	 <p>H27</p> <p>4-CF₃-C₆F₄CH(CN)₂</p>
 <p>H28</p> <p>Stifniinhape</p>		

Lisa 2. Spektri andmete töötlemiseks kasutatud arvutusmeetod.

Suhtelise ioonpaarse happelisuse määramiseks kasutati võrrandit (9), avaldades tasakaalulised kontsentratsioonid ionisatsioonimäärade (α) kaudu:

$$\Delta pK_{ip} = \log \frac{[HB^+A_1^-] \cdot [HA_2]}{[HA_1] \cdot [HB^+A_2^-]} = \log \frac{\alpha_1 \cdot (1 - \alpha_2)}{(1 - \alpha_1) \cdot \alpha_2} \quad (26)$$

Võrrandis (26) toodud ionisatsioonimäär avaldub kujul:

$$\alpha = \frac{[HB^+A^-]}{[HB^+A^-] + [HA]} = \frac{[HB^+A^-]}{c} \quad (27)$$

Võrrandis (27) tähistab c vastava happe analüütilist kontsentratsiooni. Ionisatsioonimäärad saab arvutada spektrofotomeetrilisel tiitrimisel registreeritud spektrite andmetest, lähtudes Beer-Lamberti seadusest:

$$A_X^\lambda = \varepsilon_X^\lambda \cdot l \cdot [X] \quad (28)$$

kus A_X^λ on osakese X optiline neelduvus lainepikkusel λ lahusekihi paksuse l ja osakese X kontsentratsiooni $[X]$ korral ning ε_X^λ on osakese X molaarne neeldumiskoeffitsient lainepikkusel λ .

Kahe happe segu lahuse optilise neelduvuse lainepikkusel λ saab avaldada kujul (eeldusel, et lahusti optiline neelduvus on kompenseeritud):

$$A^\lambda = \varepsilon_{HB^+A_1^-}^\lambda \cdot l \cdot [HB^+A_1^-] + \varepsilon_{HA_1}^\lambda \cdot l \cdot [HA_1] + \varepsilon_{HB^+A_2^-}^\lambda \cdot l \cdot [HB^+A_2^-] + \varepsilon_{HA_2}^\lambda \cdot l \cdot [HA_2] \quad (29)$$

Võrrandi (29) saab viia kujule, kus tasakaalulised kontsentratsioonid on avaldatud ionisatsioonimäära ja analüütilise kontsentratsiooni korrutisena:

$$A^\lambda = \varepsilon_{HB^+A_1^-}^\lambda \cdot l \cdot c_1 \cdot \alpha_1 + \varepsilon_{HA_1}^\lambda \cdot l \cdot c_1 \cdot (1 - \alpha_1) + \varepsilon_{HB^+A_2^-}^\lambda \cdot l \cdot c_2 \cdot \alpha_2 + \varepsilon_{HA_2}^\lambda \cdot l \cdot c_2 \cdot (1 - \alpha_2) \quad (30)$$

Võrrandit (30) rühmitades saame:

$$A^\lambda - \varepsilon_{HA_1}^\lambda \cdot l \cdot c_1 - \varepsilon_{HA_2}^\lambda \cdot l \cdot c_2 = \alpha_1 \cdot c_1 \cdot l \cdot (\varepsilon_{HB^+A_1^-}^\lambda - \varepsilon_{HA_1}^\lambda) + \alpha_2 \cdot c_2 \cdot l \cdot (\varepsilon_{HB^+A_2^-}^\lambda - \varepsilon_{HA_2}^\lambda) \quad (31)$$

Happe HA_1 ja HA_2 eraldi spektritest saab andmed mõlema happe neutraalse ja anioonse vormi optilise neelduvuse kohta:

$${}^0A_{\text{HB}^+\text{A}_1^-}^{\lambda} = \varepsilon_{\text{HB}^+\text{A}_1^-}^{\lambda} \cdot l \cdot c_1^0 \quad (32)$$

$${}^0A_{\text{HA}_1}^{\lambda} = \varepsilon_{\text{HA}_1}^{\lambda} \cdot l \cdot c_1^0 \quad (33)$$

$${}^0A_{\text{HB}^+\text{A}_2^-}^{\lambda} = \varepsilon_{\text{HB}^+\text{A}_2^-}^{\lambda} \cdot l \cdot c_2^0 \quad (34)$$

$${}^0A_{\text{HA}_2}^{\lambda} = \varepsilon_{\text{HA}_2}^{\lambda} \cdot l \cdot c_2^0 \quad (35)$$

Toodud võrrandites tähistab ${}^0A_Y^{\lambda}$ osakese optilist neelduvust Y piirvormis ning c^0 happe analüütilist kontsentratsiooni lahuses (Y piirvormis on kogu hape Y kujul). Asendades võrrandites (32)–(35) toodud molaarsed neeldumiskoeffitsiendid võrrandisse (31) ning eeldades, et optiline teepikkus on kõigil juhtudel sama, saame:

$$A^{\lambda} - \frac{{}^0A_{\text{HA}_1}^{\lambda} \cdot c_1}{{c_1^0}} - \frac{{}^0A_{\text{HA}_2}^{\lambda} \cdot c_2}{{c_2^0}} = \alpha_1 \cdot c_1 \cdot \left(\frac{{}^0A_{\text{HB}^+\text{A}_1^-}^{\lambda} - {}^0A_{\text{HA}_1}^{\lambda}}{{c_1^0}} \right) + \alpha_2 \cdot c_2 \cdot \left(\frac{{}^0A_{\text{HB}^+\text{A}_2^-}^{\lambda} - {}^0A_{\text{HA}_2}^{\lambda}}{{c_2^0}} \right) \quad (36)$$

Definieerides suhtelise kontsentratsiooni c^{rel} :

$$c^{\text{rel}} = \frac{c}{c^0} \quad (37)$$

lihtsustub võrrand (36) kujule:

$$\underbrace{A^{\lambda} - {}^0A_{\text{HA}_1}^{\lambda} \cdot c_1^{\text{rel}} - {}^0A_{\text{HA}_2}^{\lambda} \cdot c_2^{\text{rel}}}_y = \underbrace{\alpha_1 \cdot c_1^{\text{rel}}}_{b_1} \cdot \underbrace{({}^0A_{\text{HB}^+\text{A}_1^-}^{\lambda} - {}^0A_{\text{HA}_1}^{\lambda})}_{x_1} + \underbrace{\alpha_2 \cdot c_2^{\text{rel}}}_{b_2} \cdot \underbrace{({}^0A_{\text{HB}^+\text{A}_2^-}^{\lambda} - {}^0A_{\text{HA}_2}^{\lambda})}_{x_2} \quad (38)$$

Kahe muutujaga võrrandi $y = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2$ kordajad b_1 ja b_2 leiti regressioonanalüüsil vähimruutude meetodil. Seejuures kasutati nii vabaliikmega kui ka vabaliikmeta meetodit, mille saadud tulemused keskmistati. Suhtelised kontsentratsioonid leiti nii kaalumisandmetest kui ka spektraalandmetest. Ionisatsioonimäärad lahuse eri happelisuste korral arvutati kujul:

$$\alpha = \frac{b}{b^A} \quad (39)$$

kus b on kordaja vastava happelisusega lahuse korral ning b^{A^-} on kordaja hapete segu tiitrimise anioonses piirvormis (mõlemad happed on täielikult deprotoneerunud). Võrrandist (38) saadavate kordajate asendamisel võrrandisse (39) arvutati mõlema happe ionisatsioonimäärad lahuse erinevate happelisuste korral ning asendati võrrandisse (26). Saadud ΔpK_{ip} väärtused keskmistati usaldusväärses ionisatsioonimäärade vahemikus (üldiselt vahemikus, kus kumbagi happe ionisatsioonimäär ei olnud alla 0,1 ega üle 0,9).

Arvutuses kasutatud lainepikkused valiti sõltuvalt konkreetsete ainete spektritest. Eelistati pikki lainepikkuseid, kus ainete neutraalsete ja anioonsete vormide optilised neelduvused olid võimalikult erinevad. Seejuures tuli jälgida, et valitud lainepikkuste vahemikus ei oleks mõlema happe spektrid sarnase geomeetrilise kujuga.

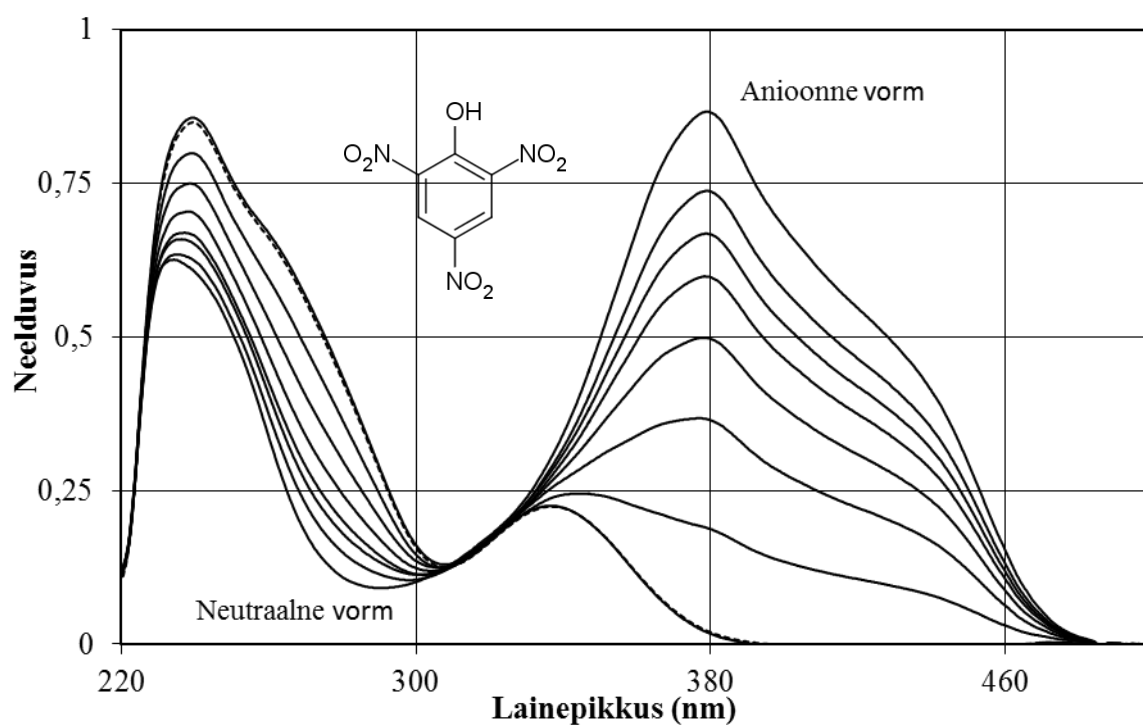
Täiendavalt sai mõnel juhul kasutada meetodit, kus ionisatsioonimäärad leiti neelduvustest vaid kahel lainepikkusel. Selleks pidi kehtima eeldus, et lainepikkusel λ_1 ühel happel $\varepsilon_{HB^+A_1^-}^{\lambda_1} = \varepsilon_{HA_1}^{\lambda_1}$ ning lainepikkusel λ_2 teisel happel $\varepsilon_{HB^+A_2^-}^{\lambda_2} = \varepsilon_{HA_2}^{\lambda_2}$, kusjuures $\lambda_1 \neq \lambda_2$. Sellist olukorda saab arvutusteks kasutada, kui mõlema happe kohta esineb spektris lainepikkus, kus ühe happe optiline neelduvus tiitrimise käigus ei muutu, kuid teisel happel muutub. Sel juhul saab ionisatsioonimäärad avaldada kujul:

$$\alpha_1 = \frac{A^{\lambda_1} - A_{HA_1+HA_2}^{\lambda_1}}{A_{A_1^-+A_2^-}^{\lambda_1} - A_{HA_1+HA_2}^{\lambda_1}} \quad (40)$$

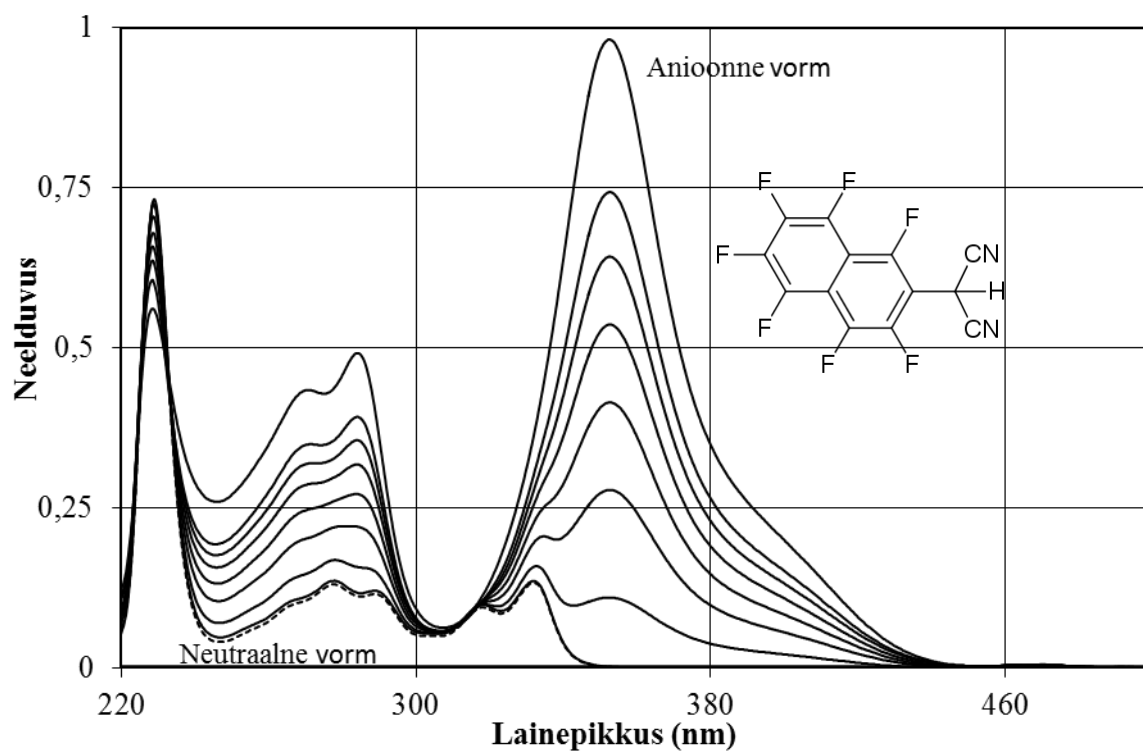
$$\alpha_2 = \frac{A^{\lambda_2} - A_{HA_1+HA_2}^{\lambda_2}}{A_{A_1^-+A_2^-}^{\lambda_2} - A_{HA_1+HA_2}^{\lambda_2}} \quad (41)$$

Täiendava meetodi rakendamisel keskmistati saadud tulemus koos põhimeetodi tulemustega.

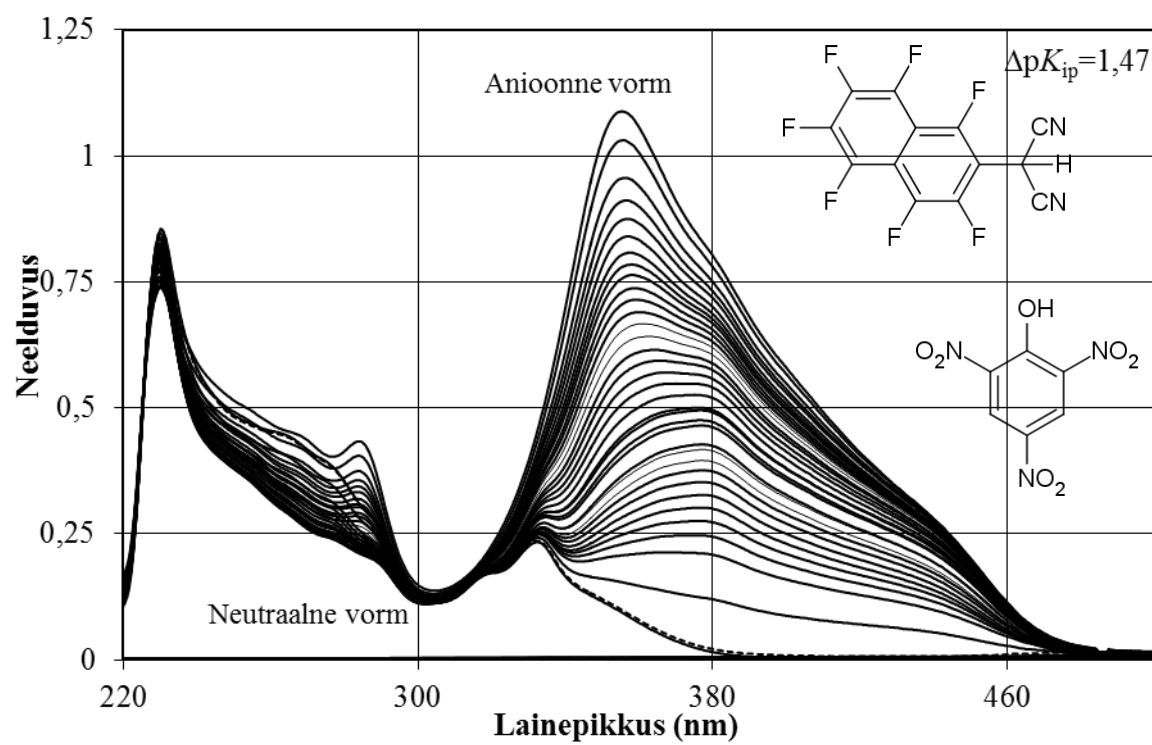
Lisa 3. Hapete H25 ja H21 suhtelise happelisuse mõõtmise spektrid.



Joonis 11. Happe H25 tiitrimise spektrid.

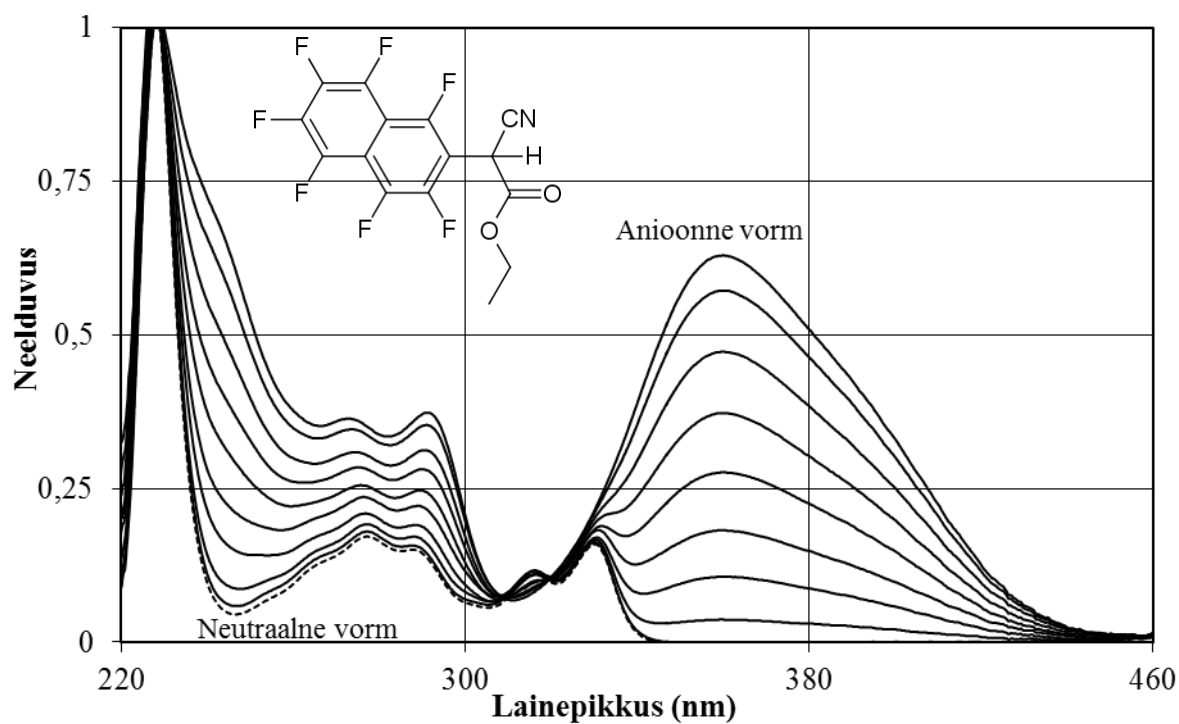


Joonis 12. Happe H21 tiitrimise spektrid.

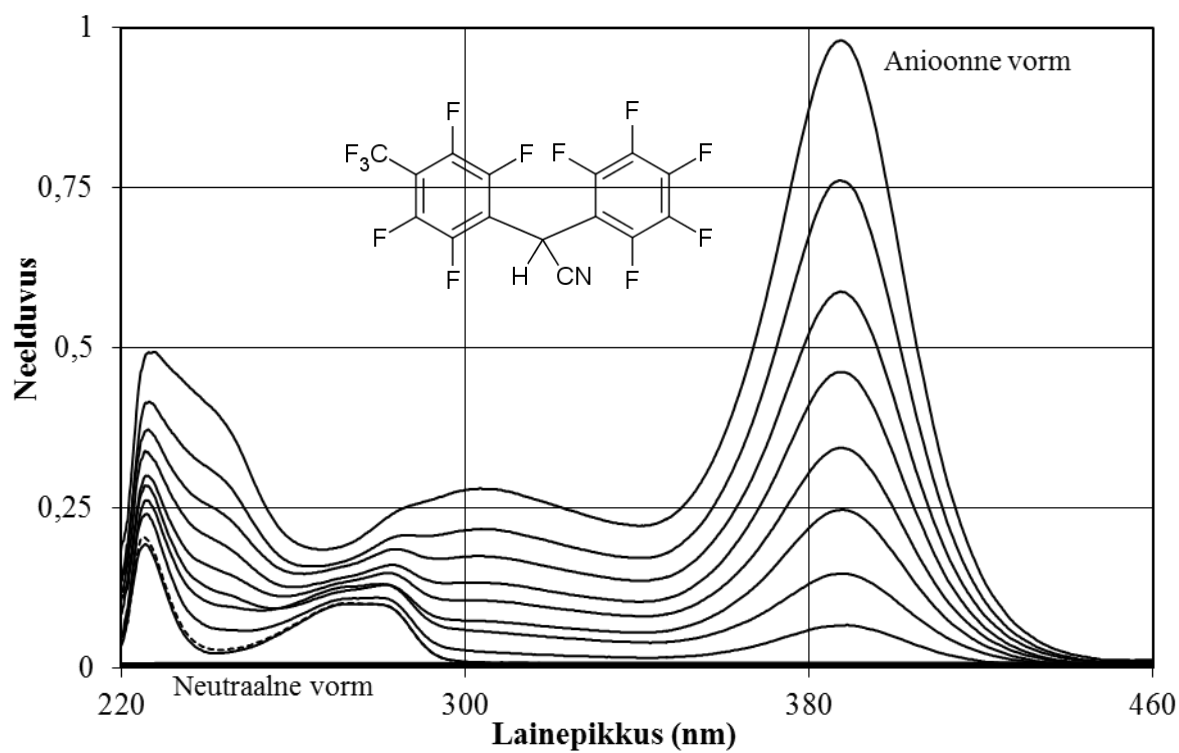


Joonis 13. Hapete H25 ja H21 segu tiitrimise spektrid.

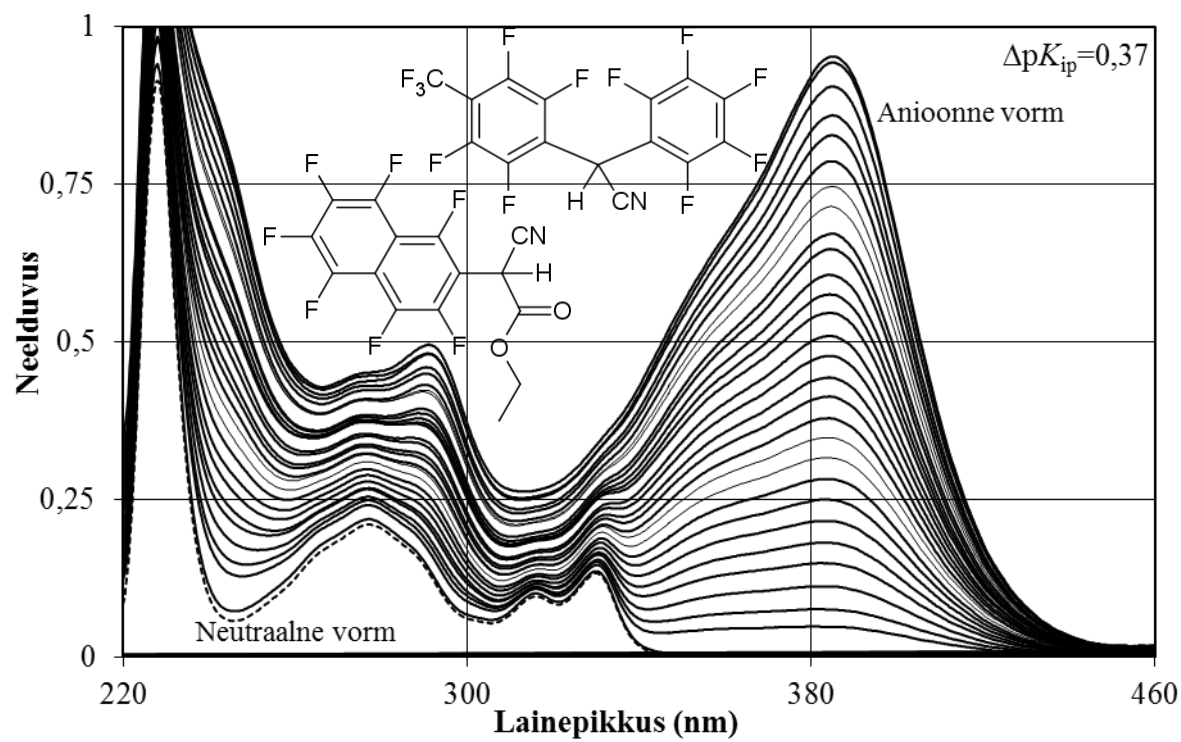
Lisa 4. Hapete H13 ja H10 suhtelise happelisuse mõõtmise spektrid.



Joonis 14. Happe H13 tiitrimise spektrid.

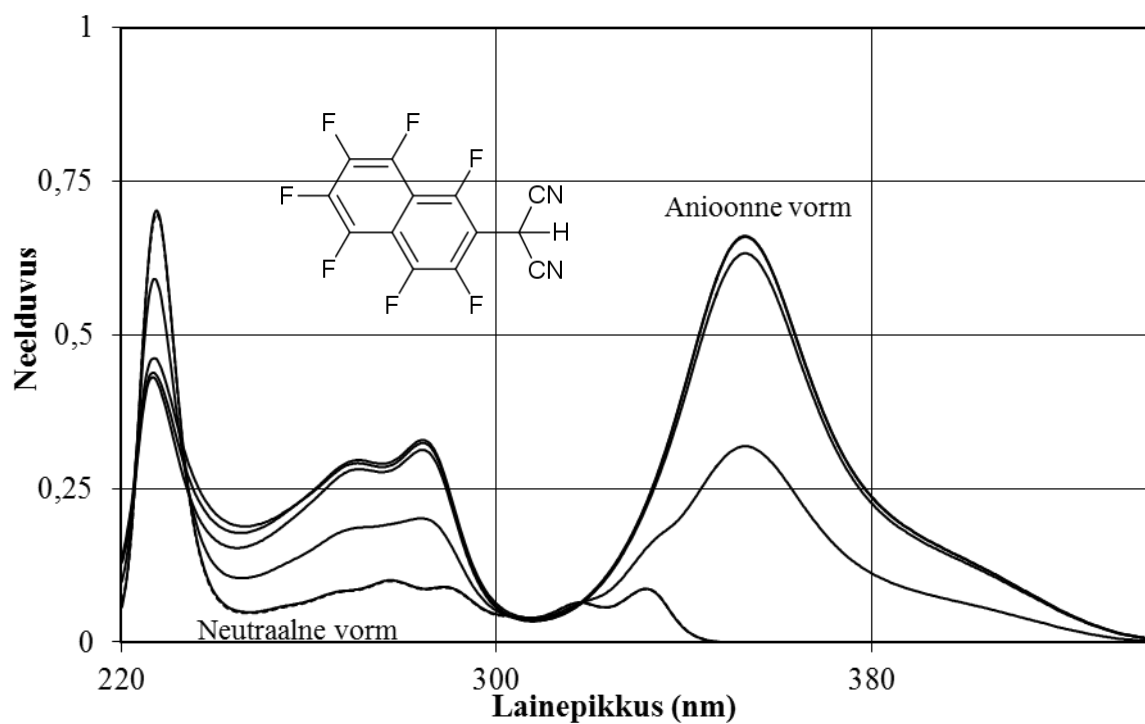


Joonis 15. Happe H10 tiitrimise spektrid.

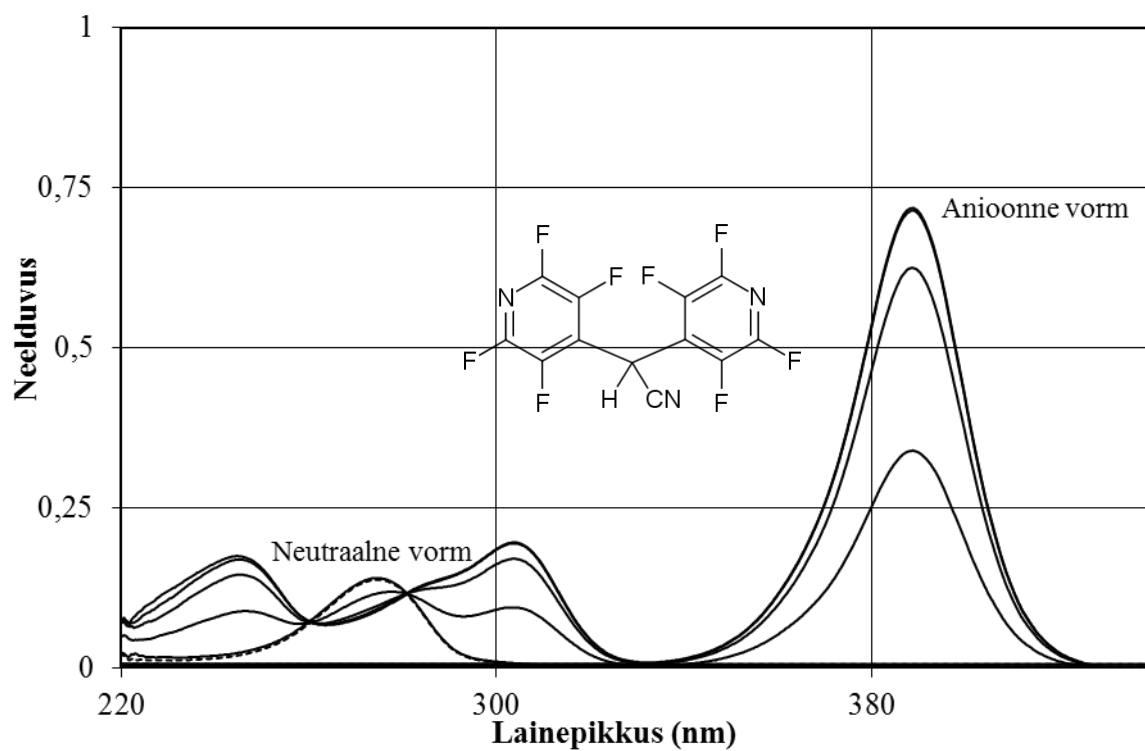


Joonis 16. Hapete H13 ja H10 segu tiitrimise spektrid.

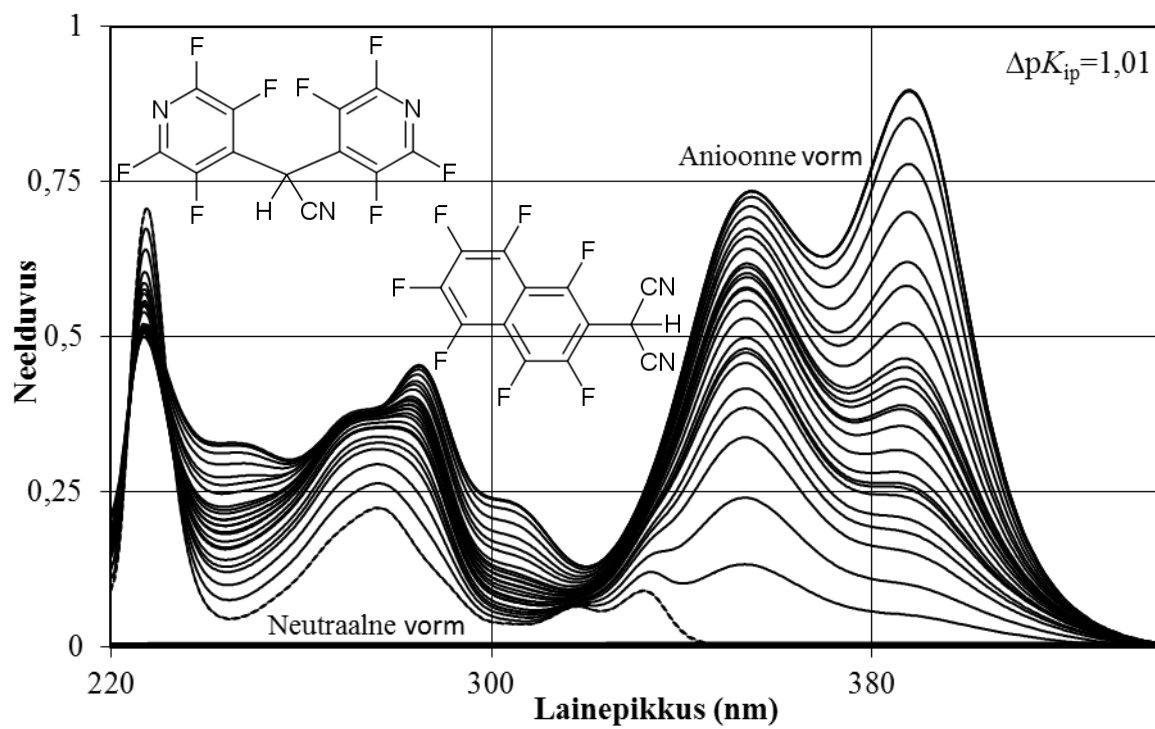
Lisa 5. Hapete H21 ja H20 suhtelise happelisuse mõõtmise spektrid.



Joonis 17. Happe H21 tiitrimise spektrid.

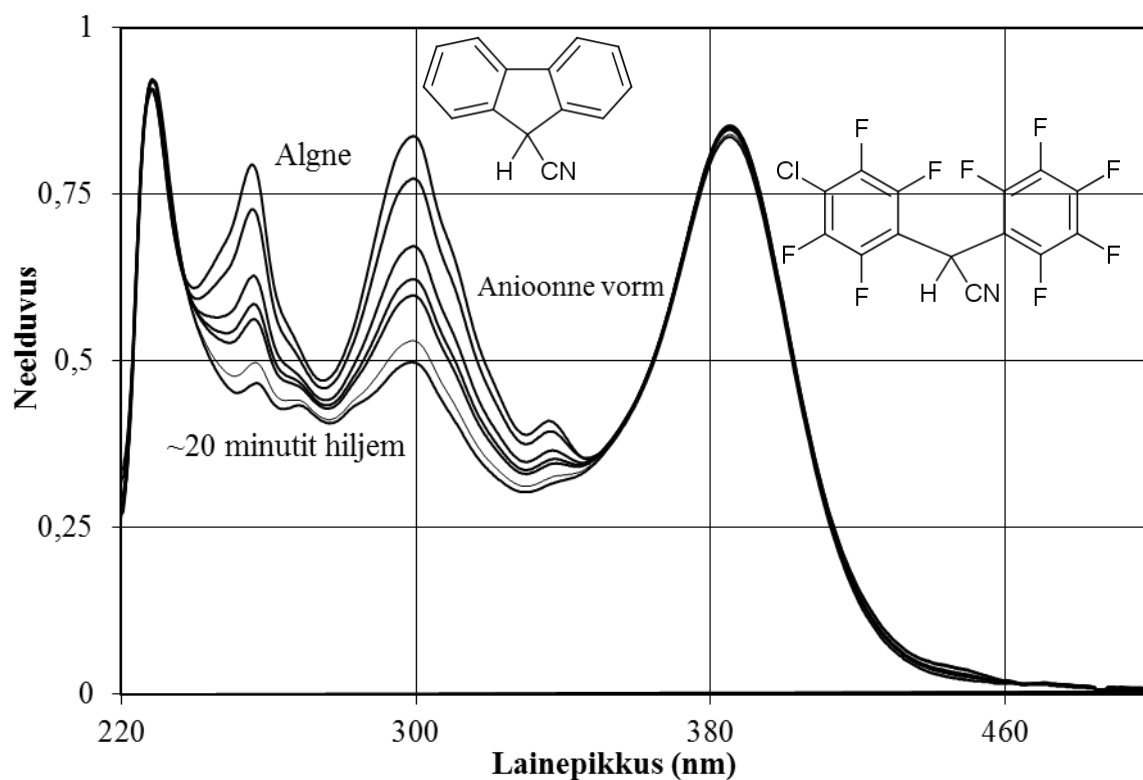


Joonis 18. Happe H20 tiitrimise spektrid.



Joonis 19. Hapete H21 ja H20 segu tiitrimise spektrid.

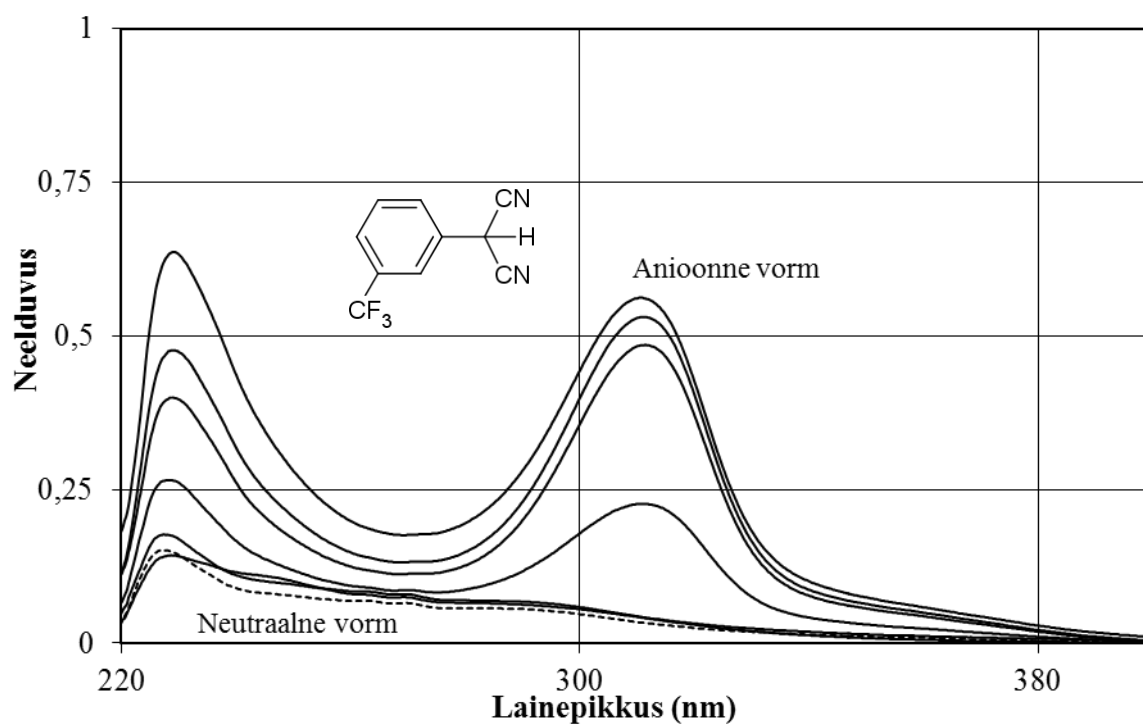
Lisa 6. Spektrid 9-CN-fluoreeni lagunemise kohta.



Joonis 20. 9-CN-fluoreeni lagunemine ajas.

Spektritest on näha, kuidas lainepikkustel 240–360 nm 9-CN-fluoreeni anioonse vormi optiline neelduvus ajas väheneb. Samal ajal lahuses olnud happe **H6** anioonse vormi optilises neelduvuses lainepikkustel 360–460 nm olulist muutumist ei toimu.

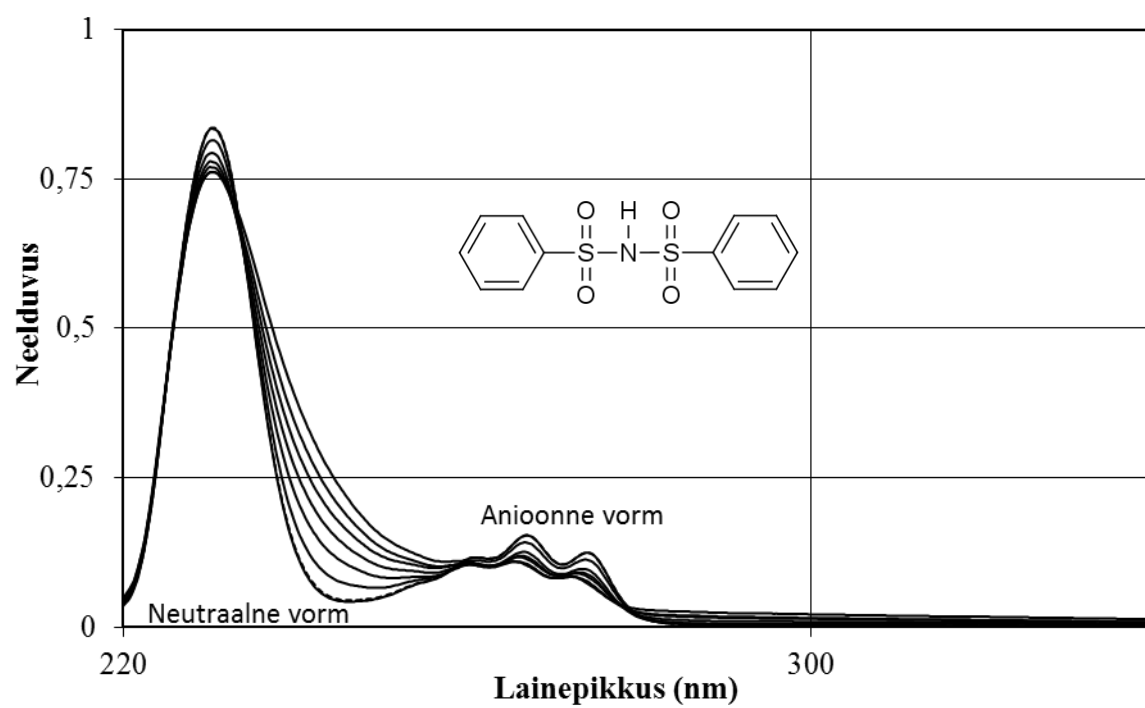
Lisa 7. Happe H17 tiitrimise spektrid.



Joonis 21. Happe H17 tiitrimise spektrid.

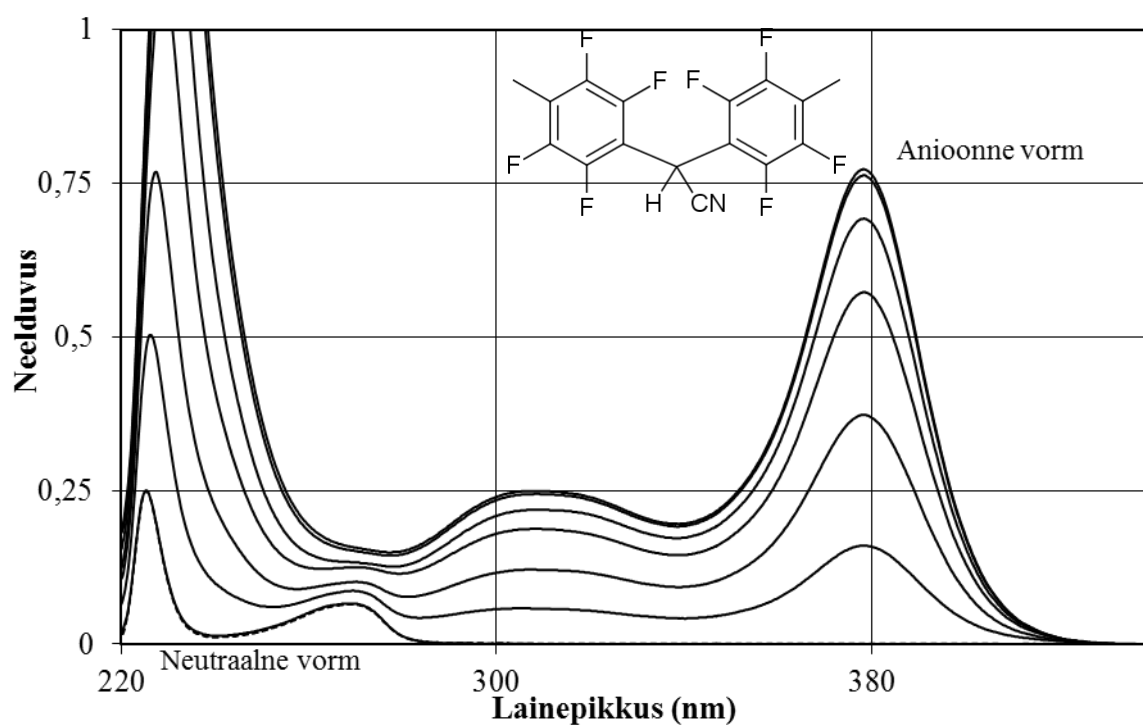
Spektritest on näha, et madalamatel lainepikkustel esineb neeldumine, mis tõenäoliselt ei kuulu uuritavale happele.

Lisa 8. Happe H24 tiitrimise spektrid.



Joonis 22. Happe H24 tiitrimise spektrid.

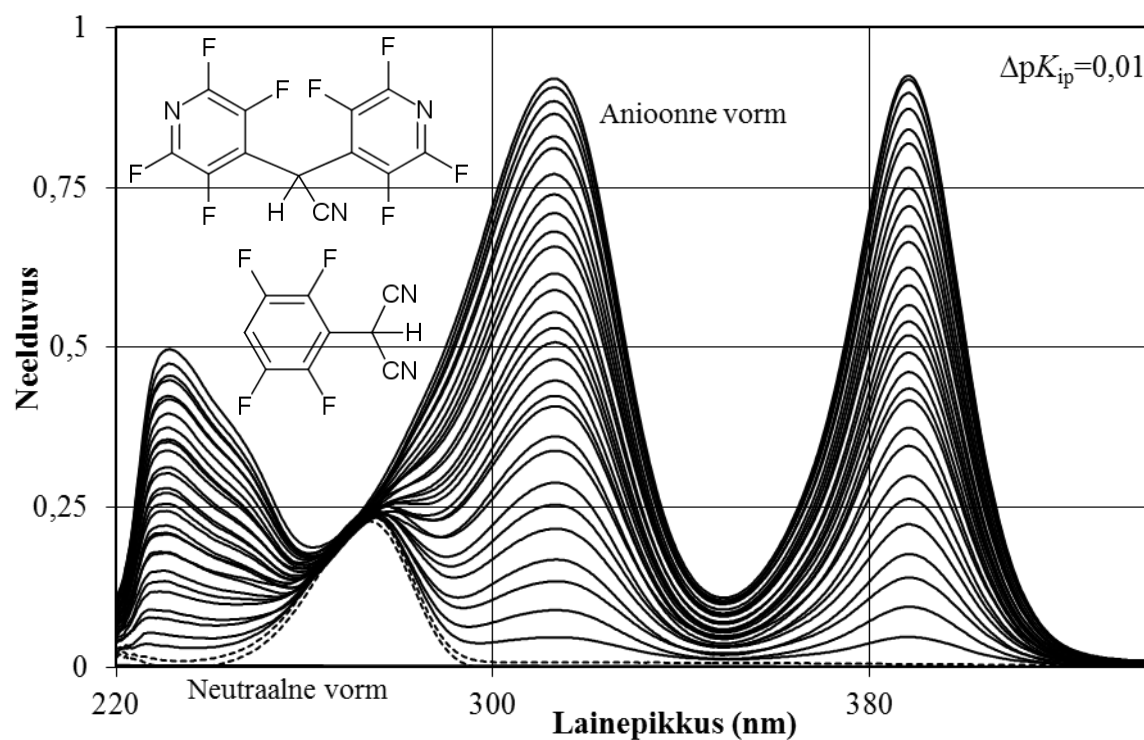
Lisa 9. Happe H2 tiitrimise spektri moonutus *t*-BuP₄(dma) suurest kulust tingituna.



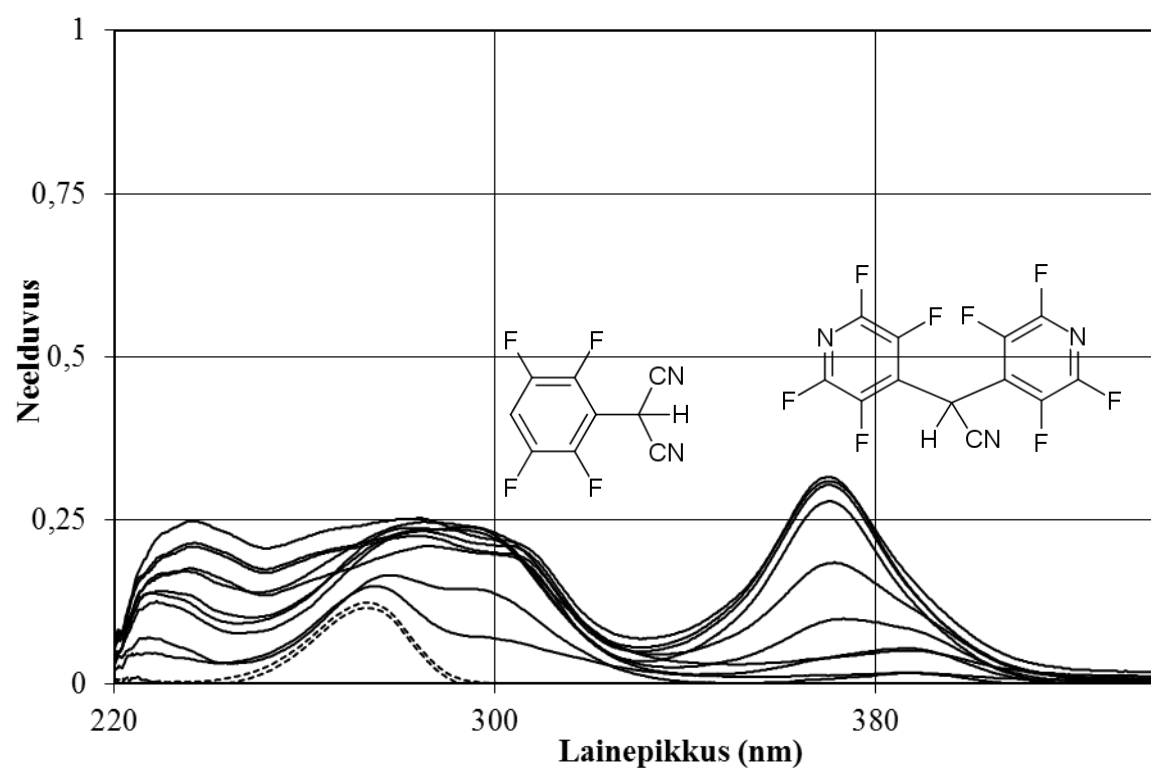
Joonis 23. Happe H2 tiitrimise spektrid.

Spektritest ilmneb, et lainepikkustel alla 300 nm liitub happe spektrile intensiivne *t*-BuP₄(dma) neeldumine, mis on tingitud suurest titrandi kulust.

Lisa 10. Happe H19 ja H20 segu tiitrimise spektrite erinevus *t*-BuP₁(pyrr) ja MeLi-ga tiitrimisel



Joonis 24. Hapete H19 ja H20 segu *t*-BuP₁(pyrr) fosfaseeniga tiitrimise spektrid.



Joonis 25. Hapete H19 ja H20 segu metüüllitumiga tiitrimise spektrid.

Lisa 11.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Eno Paenurk,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Happelisuse skaala laiendamine 1,2-dikloroetaanis“,

mille juhendajad on Ivo Leito, Karl Kaupmees,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **05.06.2017** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **28.05.2014**